

# **Zu polymeren Gradientenwerkstoffen für tribologische Anwendungen**

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Christoph Linus Klingshirn

aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung  
Prüfungsvorsitzender  
1. Berichterstatter  
2. Berichterstatter

20. Juli 2004  
Prof. Dr.-Ing. A. K. Schlarb  
Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. K. Friedrich  
Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann

## Danksagung

Während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH an der Technischen Universität Kaiserslautern entstand diese Arbeit.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Klaus Friedrich möchte ich besonders für die interessante Themenstellung, die vielfältigen Anregungen und die Förderung während der Durchführung der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann danke ich für seine interessierte Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr.-Ing. A. K. Schlarb für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Allen Mitarbeitern der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Des weiteren danke ich meinen Studenten S. Wiedmer, M. Renno, S. Germer, M. Koizumi, A. Tanaka, J. Petersen und S. Pickering für die gute Zusammenarbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bonn danke ich für die Förderung im Rahmen der Projekte Ha 2483/2-1 und Ha 2483/2-2 sowie der Stiftung Industrieforschung in Köln für das Forschungspraktikum T 16/99.

Meiner Verlobten Rebekka danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung und dafür, dass sie mich immer ermutigt hat, meine Ideen umzusetzen.

Schließlich danke ich meinen Eltern sehr herzlich, die mich immer dabei unterstützt haben, meine Ziele zu verfolgen.

---

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungen, Formelzeichen und Symbole	IV
Kurzfassung	VII
Abstract	IX
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Gradientenwerkstoffe	3
2.1.1 Gradientenwerkstoffe mit polymerer Matrix	3
2.1.2 Gradientenwerkstoffe mit metallischen und keramischen Matrices	6
2.2 Grundlagen der Tribologie	9
2.3 Beschreibung der Viskosität von Harzsystemen	12
2.4 Mikrohärtigkeit von Verbundwerkstoffen	13
2.5 Simulation der Zentrifugation und von Materialeigenschaften	14
3 Ziele	16
4 Materialien	18
4.1 Verwendete Materialien	18
4.1.1 Materialauswahl	18
4.1.2 Epoxidharzsysteme	18
4.1.3 Füllstoffe	19
4.2 Herstellung der Gradientenwerkstoffe	22
4.2.1 Zeitlicher Ablauf der Probenherstellung	22
4.2.2 Mischtechnik für blasenfreie Harzmischungen	23
4.2.3 Einstellung des Gradienten mittels Zentrifugation	24
4.2.4 Probenkörpergeometrien	25
5 Prüfmethoden	30
5.1 Methoden zur Bestimmung von Füllstoffverteilungen	30

---

5.2	Mikroskopische Methoden	31
5.3	Rheologie	31
5.4	Verschleißuntersuchungen	32
5.4.1	Schwingverschleißexperimente nach dem Fretting-Prinzip	32
5.4.2	Gleitverschleißexperimente	33
5.4.3	Gleitverschleißprüfungen an Gleitlager-Innenringen	37
5.5	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	37
5.5.1	Schlagzähigkeitsexperimente nach Charpy	37
5.5.2	Mikrohärte Messungen	37
5.5.3	Dynamisch-mechanische-Thermoanalyse	39
6	Ergebnisse	40
6.1	Füllstoffverteilung in Abhängigkeit der Zentrifugationsparameter	40
6.1.1	Zylindrische Probekörper basierend auf dem Harzsystem A	40
6.1.2	Zylindrische Probekörper basierend auf dem Harzsystem B	46
6.1.3	Spezielle Probengeometrien basierend auf dem Harzsystem C	54
6.2	Rheologie während des Aushärtens	59
6.3	Verschleißuntersuchungen	62
6.3.1	Schwingverschleiß nach dem Fretting-Prinzip	62
6.3.2	Gleitverschleiß nach dem Block-auf-Ring-Prinzip	67
6.3.3	Gleitverschleiß nach dem Stift-Scheibe-Prinzip an gradierten Stiften	73
6.3.4	Gleitverschleiß an Ringen	74
6.4	Mechanische Untersuchungen	77
6.4.1	Schlagzähigkeitsexperimente nach der Charpy-Methode	77
6.4.2	Mikrohärte Messungen an Aramid und SiC-gefüllten Proben	84
6.4.3	Dynamisch mechanische Thermoanalyse	87
7	Diskussion und Modellierung	89
7.1	Einfluss von Gelierungsprozess und lokalem Füllgrad auf die Viskosität	89
7.1.1	Abhängigkeit der Viskosität vom Fortschritt des Gelierungsprozesses	89
7.1.2	Abhängigkeit der Viskosität vom Füllgrad	91
7.2	Bestimmung der Füllstoffverteilung aus Mikrohärtemessungen	94
7.2.1	Anwendung einer linearen Mischungsregel auf die Vickers-Härte	94



---

7.2.2	Bestimmung der Aramidverteilung durch Mikrohärtmessungen	96
7.3	Das Kovolumen von Füllstoffen	100
7.4	Simulation der Partikelbewegung während der Zentrifugation	102
7.4.1	Aufbau des Modells zur Simulation der Partikelbewegung	102
7.4.2	Simulation der Bewegung von Glaskugeln in Harz A	105
7.4.3	Simulation der Bewegung von Kohlenstofffasern in Harz A	107
8	Zusammenfassung und Ausblick	111
Anhänge		
A1	Literaturverzeichnis	114
A2	Veröffentlichungen die aus dieser Arbeit hervorgegangen sind	125
A3	Aus dieser Arbeit hervorgegangene Diplomarbeiten	127
	Lebenslauf	128

## Abkürzungen, Formelzeichen und Symbole

### Abkürzungen

100Cr6	Stahltype
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
ArGr	Füllstoffkombination aus Aramid und Graphit
Ar	Aramid
CaSiO <sub>3</sub>	Calciumsilicat
CF	Kohlenstofffasern
DMTA	Dynamisch-mechanische-Thermoanalyse
FEM	Finite Elemente Methode
HDPE	High-Density-Polyethylen
IPN	Interpenetrierendes Netzwerk
p-v	Druck-Geschwindigkeits-Produkt
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
SiC	Siliziumcarbid
UHMWPE	Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylen
Woll	Wollastonit

### Formelzeichen

A	[mm <sup>2</sup> ]	Fläche
A	[mm]	Amplitude
A	[1]	Anteil einer Korngröße nach Fuller
a <sub>n</sub>	[kJ/m <sup>2</sup> ]	Schlagzähigkeit nach Charpy
A <sub>N</sub>	[kJ]	Schlagarbeit
b	[m]	Breite der Probe
D	[m]	Max. Partikeldurchmesser für die Fuller-Verteilung
d	[µm]	Länge der Diagonalen bei der Mikrohärtprüfung
d	[µm]	Partikeldurchmesser

---

$D_0$	[m]	Zentrifugationsabstand
$ E^* $	[MPa]	Betrag des komplexen Biegemoduls
$E^*$	[MPa]	komplexer dynamischer Biegemodul
$F_Z$	[N]	Zentrifugalkraft
$F_N$	[N]	Normalkraft
$F_R$	[N]	Reibungskraft
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$h$	[mm]	Höhe der Probe
HV	[MPa]	Vickers-Härte
$i$	[1]	Nummer einer Schicht
$K_s$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Korrekturfaktor für den Luftdruck
$L$	[g]	Masse der Probe an Luft
$L_s$	[g]	Masse des Referenzkörpers an Luft
$\Delta l_i$	[mm]	Weglänge für die Simulation
$\Delta M$	[mg]	Massenverlust
$M_F$	[1]	Massengehalt des Füllstoffs
$N$	[Upm]	Drehzahl
$n$	[1]	Anzahl Schichten
$p$	[MPa]	Flächenpressung
$P$	[mN]	Maximalkraft bei der Mikrohärtprüfung
$r^2$	[1]	Bestimmtheitsmaß
$s$	[m]	Verschleißweg
$t$	[sec]	Zeit, Versuchsdauer
$\tan\delta$	[1]	Verlustfaktor
$T$	[°C]	Temperatur
$t_0$	[sec]	Zeitkonstante
$\Delta t$	[sec]	Zeitintervall
$U$	[mm]	Umfang
$v$	[m/s]	Umfangsgeschwindigkeit des Gegenkörpers
$\Delta V$	[mm <sup>3</sup> ]	Verschleißvolumen
$v_i$	[m/s]	Partikelgeschwindigkeit in Schicht $i$
$V_s$	[mm <sup>3</sup> ]	Volumen des Referenzkörpers

---

$W$	[g]	Masse der Probe in Wasser
$W_s$	[g]	Masse des Referenzkörpers in Wasser
$\dot{w}_s$	[Nm/mm <sup>3</sup> ]	Spezifische Verschleißrate
$X$	[mm]	Probenlänge
$\Delta x$	[mm]	Schichtdicke

### Symbole

$\delta$	[1]	Phasenwinkel
$\eta$	[Pa s]	Viskosität
$\eta_0$	[Pa s]	Startviskosität
$\nu$	[Hz]	Frequenz
$\rho_F$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte des Füllstoffs
$\rho_M$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte der Matrix
$\rho_C$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte des Verbundes
$\phi$	[1]	Volumetrischer Füllgrad
$\phi_0$	[1]	Maximaler volumetrischer Füllgrad
$\phi_F$	[1]	Volumetrischer Volumenanteil des Füllstoffs
$\Delta\phi_i$	[1]	Volumetrischer Partikelübertrag in Schicht i

---

## Kurzfassung

Gradientenwerkstoffe sind Werkstoffe, deren Zusammensetzung und/oder Mikrostruktur sich in einer oder mehreren räumlichen Richtungen ändert. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, funktionelle Bauteile mit unterschiedlichen Materialeigenschaften auf verschiedenen Oberflächen oder Seiten speziell an einzelne Anwendungsfälle anzupassen.

Bei der Herstellung der Gradientenwerkstoffe mit einer durchgängigen Matrix ergeben sich weitere besonderen Eigenschaften wie eine kontinuierliche Änderung der Materialeigenschaften. Solche Werkstoffe besitzen gegenüber beschichteten oder sandwichartig aufgebauten Materialien außerdem die Vorteile niedriger innerer Spannungen und sie neigen nicht zu Abplatzeffekten.

Im Rahmen des Projekts konnte gezeigt werden, dass die Zentrifugation eine geeignete Methode zur Herstellung Epoxidharz-basierender Gradientenwerkstoffe ist. Bei einer entsprechenden Wahl der Zentrifugationsparameter wie Drehzahl, Dauer der Zentrifugation und Viskosität des Harzes ließen sich kontrolliert unterschiedlichste Füllstoffverteilungen einstellen.

Diese umfassten Varianten von der homogenen Verteilung über eine kontinuierliche gradierte Änderung des Füllstoffgehalts bis hin zu einer vollständigen Separation der Probe in einen Reinharzbereich und einen maximal gefüllten Bereich. Es wurde ein Softwaretool entwickelt, das die Füllstoffverteilung in Abhängigkeit aller Zentrifugationsparameter berechnete. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung der Experimente mit der Simulation.

Durch die Zentrifugation ließen sich in den äußeren Probenbereichen wesentlich höhere Füllgrade erzielen, als dies durch reine Vakuummischtechnik möglich gewesen wäre. Bei einigen Füllstoffen und Füllstoffkombinationen zeigten die maximal gefüllten Zonen der Gradientenwerkstoffe eine deutlich höhere Verschleißfestigkeit als die maximal isotrop gefüllten Proben. Diese Verbesserung durch Gradierung ließ sich auch für trockengeschmierte, Graphit-gefüllte Werkstoffe zeigen. Die Verschleißraten der trockengeschmierten Gradientenwerkstoffe verringerten sich gegenüber den ungeschmierten Werkstoffen deutlich.

Bei einer geeigneten Wahl der Füllstoffverteilung ließ sich sowohl eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit auf der äußeren, verschleißbelasteten Zone der Materialien erzielen, als auch gleichzeitig eine höhere Schlagzähigkeit im Inneren der Probe.

Die Verbesserung der Verschleißfestigkeit durch die Gradierung konnte auf eine Bauteilgeometrie übertragen werden. Gleitlager-Innenringe mit einer, durch Zentrifugation hoch gefüllten äußeren Zone, zeigten in Gleitverschleißexperimenten eine höhere Verschleißfestigkeit als vergleichbare isotrope Werkstoffe.

Als weiter Demonstrator-Bauteile wurden Laufrollen mit der gleichen Geometrie wie kommerziell erhältliche Rollen hergestellt. Diese Rollen wurden mit einem kontinuierlichen Aramid Gradienten in der polymeren Zone um den Stahlkern gefertigt.

## Abstract

Functionally graded materials are compounds with a change in composition or microstructure in one or more spatial directions. From this results the possibility to create functional parts with different properties on different surfaces and tailor them to special applications.

By manufacturing functionally graded materials with a continuous matrix further advantages like a continuous change of material properties can be achieved. These materials excel over coated or sandwich structure because they are not prone to spalling and possess lower internal tensions.

The scope of this study was to establish the centrifugation process as a viable method for the creation of functionally graded composites based on epoxy resins. With an adequate choice of the centrifugation parameters like turning speed, duration of the centrifugation and viscosity of the resin it was possible to obtain different types of filler distributions in a controlled manner.

They comprised variants from a homogeneous distribution through a continuous graded change of the filler content to a total separation of the samples in a maximum filled part and a pure resin part. A software tool was developed for the simulation of the filler distribution after the centrifugation in reference to all the centrifugation parameters. A good correlation between the simulation and the experiments was obtained.

Higher filler contents were reached in the outer parts of the samples by using centrifugation. Those would not have been attainable by straight vacuum mixing techniques. For some fillers and filler combinations the maximum filled zone showed a much higher wear resistance than the maximum filled isotropic samples. This improvement was also shown for dry lubricated graphite filled composites. The wear rates of the dry lubricated composites were much lower compared to the unlubricated composites.

With an appropriate choice of the filler distribution both an increase in wear resistance in the outer wear loaded zones of the materials was achieved and at the same time a higher fracture toughness at the core of the samples.

The increase of wear resistance by graded filler distribution was conveyed to parts with a component geometry. Journal bearing inner rings with an outer zone highly filled by centrifugation showed a much higher wear resistance in sliding wear conditions than comparable isotropic materials.

For further demonstration purposes, cam rollers with the same geometry as commercially available rollers were created. These rollers were manufactured with a continuous aramid gradient in the composite zone around a steel core.



## 1 Einleitung

Zur Einführung in die Thematik der Verbundwerkstoffe soll zunächst der Begriff definiert werden. Dies war aufgrund der Vielzahl von Definitionsmöglichkeiten und überlappenden Werkstoffgruppen wie beispielweise der Werkstoffverbunde und Legierungen nicht einfach [1]. In Anlehnung an [1] soll die folgende Definition vorgeschlagen werden:

Verbundwerkstoffe bestehen aus zwei oder mehr mikroskopisch oder nanoskopisch voneinander abgrenzbaren und unterscheidbaren Phasen aus derselben oder unterschiedlichen Werkstoffgruppen (Polymere, Keramiken, Metalle). Durch die kontrollierte Anordnung der Phasen lässt sich gezielt ein Eigenschaftsprofil einstellen. Die Eigenschaftsprofile von Verbundwerkstoffen sind denen der Einzelkomponenten überlegen und gegebenenfalls sogar einzigartig. Typische Beispiele hierfür sind faserverstärkte Kunststoffbauteile, wie sie in der Flugzeug- und Automobilindustrie eingesetzt werden.

Zur Abgrenzung des Begriffs unterscheidet man bei einer makroskopischen Kombination von unterschiedlichen Komponenten zu einem Werkstoff den Begriff Werkstoffverbund. Hierzu zählen beispielsweise Getränkekartons, die aus einer mehrschichtigen Aluminium-Kunststoff-Papier Folie hergestellt werden.

Besonders polymere Verbundwerkstoffe erfuhren in den letzten Jahrzehnten eine immer weitere Verbreitung, da sie sich in besonderer Weise als tribologische Partner für Metalle eignen [2-9]. Mit Pertinax wurden polymere Verbundwerkstoffe jedoch auch schon deutlich früher für tribologische Anwendungen eingesetzt. Die herausragenden Eigenschaften der Kunststoffverbunde in der Gleitschicht umfassen gute Gleit- und Notlaufeigenschaften, hohe Verschleißfestigkeit (auch bei Trockenlauf), relative Unempfindlichkeit gegenüber Fremdkörpern, Korrosions- und Chemikalienbeständigkeit, gute Dämpfungseigenschaften bei Schwingungen und Stößen, Unempfindlichkeit gegen Kantenpressungen und gutes tribologisches Verhalten [10-13]. Darüber hinaus besitzen Gleitlager aus Kunststoffen eine sehr geringe Affinität gegenüber Metallen, d. h. zum Beispiel gegenüber den in Lagern gleitenden Stahlwellen. Dadurch sind sie unempfindlich gegen Fressen und stellen im Vergleich zu metallischen Gleitlagern wesentlich geringere Ansprüche an die Schmierstoffversorgung. Sie können wegen ihrer zusätzlichen guten Dämpfungs- und Gleiteigenschaf-

ten [14] den Betrieb bei Mangelschmierung, bei Einmalschmierung während der Montage, bei Wartungsfreiheit der Lagerstelle oder sogar bei Trockenlauf ermöglichen. Ökonomisch betrachtet überzeugen sie durch niedrigere Produktionskosten, geringes Gewicht und geringere Wartungs- und Schmiermittelkosten [15, 16].

Eine spezielle Gruppe der Verbundwerkstoffe stellen die Gradientenwerkstoffe dar. Gradientenwerkstoffe wurden definiert als Werkstoffe, deren Zusammensetzung und/oder Mikrostruktur sich in einer oder mehreren räumlichen Richtungen ändert [17]. Daraus ergeben sich besondere Merkmale wie eine durchgängige Matrix und eine kontinuierliche Änderung der Materialeigenschaften. Diese Werkstoffe besitzen gegenüber beschichteten oder sandwichartig aufgebauten Materialien die Vorteile niedriger innerer Spannungen und neigen nicht zu Abplatzeffekten.

Sowohl polymere Verbundwerkstoffe als auch gradierte Bauteile besitzen ein großes Potential für den Einsatz in tribologischen Anwendungen. Deswegen wird sich diese Arbeit mit der Untersuchung des Potentials polymerer Gradientenwerkstoffe für Verschleißanwendungen befassen.

Zum Einstellen der Füllstoffgradienten in diesem Projekt wurde der Prozess der Zentrifugation gewählt, welcher bewirkt, dass Partikel höherer Dichte sich in einer zunächst flüssigen Matrix geringerer Dichte in Richtung der Zentrifugalkraft bewegen.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Gradientenwerkstoffe

Gradientenwerkstoffe wurden definiert als Werkstoffe, deren Zusammensetzung und/oder Mikrostruktur sich in einer oder mehreren räumlichen Richtungen ändert [17]. Daraus ergab sich die Möglichkeit, funktionelle Bauteile mit unterschiedlichen Materialeigenschaften auf verschiedenen Oberflächen oder Seiten speziell an einzelne Anwendungsfälle anzupassen. Dieses Konzept wurde im Bereich der Metall-Keramik-Verbunde bereits seit der Mitte der achtziger Jahre untersucht [18-22]. Funabashi veröffentlichte 1990 die ersten Ergebnisse aus dem Bereich der Polymer-Matrix-Verbundwerkstoffe [23].

#### 2.1.1 Gradientenwerkstoffe mit polymerer Matrix

Seit Beginn der neunziger Jahre wurde die Anwendung von Gradientenwerkstoffen mit einer polymeren Matrix für sehr unterschiedliche Anwendungen untersucht, wobei eine Vielzahl unterschiedlicher Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren zum Einsatz kam. Diese sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

Mit der Erforschung von Gradientenwerkstoffen auf Epoxidharz Basis, die durch Zentrifugation hergestellt wurden, begann Funabashi vor fast fünfzehn Jahren [23]. Sein Schwerpunkt bei der Erforschung der Gradientenwerkstoffe mit einer Kohlenstofffaserverstärkung lag bei der elektrischen Leitfähigkeit [24-26]. Es gab aber auch einige Untersuchungen mit kleinen Metallpartikeln [26] und kurzen Kohlenstofffasern [27-29]. Als Matrices wurden bei diesen Untersuchungen Epoxidharze eingesetzt. Ziel dieser Arbeiten war die Herstellung von Werkstoffen, die für die elektromagnetische Abschirmung eingesetzt werden können. Bisher wurden dazu hauptsächlich Lackierungen und Beschichtungen eingesetzt. Da diese Beschichtungen meist deutlich spröder als das Substratpolymer waren, litten sie besonders stark unter mechanischen Belastungen wie beispielsweise Vibrationen.

Durch eine gezielte Einstellung einer Kohlenstofffaser-Verteilung über einer Proben- dicke konnte die Leitfähigkeit gezielt eingestellt werden [30-32]. Als Herstellungsprozess wurde bei all diesen Arbeiten die Zentrifugation eingesetzt.

Eine weitere Methode zur Einstellung eines Gradienten der elektrischen Leitfähigkeit über der Wanddicke einer Probe war der Einsatz von elektrischen und magnetischen Feldern. Durch diese konnten beispielsweise Rußpartikel und Kohlenstofffasern gezielt an einer Seite der Proben angereichert werden [33-36]. Eines dieser Verfahren wurde inzwischen zum Patent angemeldet [37].

Eine weitere Möglichkeit für den Einsatz von Magnetfeldern zur Herstellung von Gradientenwerkstoffen untersuchte Vinarcik [38]. Er verstärkte die Zähne von Zahnrädern lokal mit Eisenpulver. Dabei wurde die mit Eisenpulver gefüllte Polyestermatrix in eine Zahnradform gegossen und an einem Magnetfeld um die Symmetrieachse des Zahnrades gedreht. Durch die magnetische Anziehung wurden die Eisenpartikel in die Zähne des Zahnrades bewegt. Die Abscherfestigkeit der Zähne und die Verschleißigenschaften verbesserten sich durch die selektive Verstärkung deutlich.

Für den Bereich der Medizintechnik wurden verschiedene Ansätze für die Anwendung von polymeren Gradientenwerkstoffen untersucht. Beispielsweise konnten Poeppel und Schulte die Verschleiß- und Dämpfungseigenschaften von künstlichen Kniegelenken verbessern [3]. Hierzu wurde auf eine Basis aus faserverstärktem High-Density-Polyethylen (HDPE) eine gradierte Schicht aus Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylen (UHMWPE) aufgebracht. Dieser Verbund lief gegen Chirurgienstahl und zeigte hierbei deutlich bessere Verschleißigenschaften als die bisher eingesetzten Werkstoffe. Ein anderer medizintechnischer Ansatz bei der Erforschung der Gradientenwerkstoffe kam aus der Pultrusion [39, 40]. Hier sollten Verankerungsstifte für künstliche Zähne hergestellt werden. Diese sollten in dem Teil, der im Zahn steckt, sehr steif sein, damit durch die Deformation des Stiftes bei Belastungen keine zu hohen Kräfte auf den künstlichen Zahn ausgeübt werden. Der Teil des Stifts, der im Kiefer verankert wurde, musste jedoch flexibel sein, um Stöße abfedern zu können. Diese Funktionalisierung wurde durch eine Variation des Flechtwinkels während der Pultrusion der Stifte erreicht.

Mikrolinsen mit einem Gradienten im Brechungsindex wurden aus flüssigkristallinen Polymeren hergestellt [41, 42]. Dazu wurden die Flüssigkristalle durch ein äußeres elektrisches Feld ausgerichtet und lokal mittels UV-Licht polymerisiert. Danach wurde das Feld verändert und der nächste Abschnitt polymerisiert. Durch die Polymerisation wurde die flüssigkristalline Phase in ihrer Orientierung eingefroren. Die Mikrolin-

sen mit dem gradierten Brechungsindex wurden von Steegmüller [43] zerstörungsfrei geprüft.

Interpenetrierende-Netzwerke (IPN) sind Polymergemische, bei denen ein Polymer-Netzwerk ein anderes durchdringt. Die Herstellung erfolgt, indem man ein erstes vorgeformtes Basis-Netzwerk im Monomer eines zweiten Gast-Polymers quellen lässt. Nach Erreichen des Diffusionsgleichgewichts wird das Gastnetzwerk polymerisiert und man erhält das IPN-Werkstück.

Zur Herstellung von gradierten IPNs wurde die Quellung vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes abgebrochen. Dadurch erhielt man ein Gastnetzwerk hoher Konzentration am Rand der Probe, welches zur Probenmitte hin abnahm. So erhielt Lipatov [44] eine gradierte Durchdringung der Oberflächenbereiche von Polystyrol-Proben durch Polyacrylnitril. Die Eindringtiefe wurde durch die Quelldauer reguliert. Gradierte IPNs stellten eine gute Alternative zur Oberflächenbeschichtung dar, da man hier keine Ablösungsprobleme hatte. Der Nachteil lag in der langen Verarbeitungszeit und der eingeschränkten Materialauswahl. Vergleichbare Untersuchungen wurden von Danielson [45] für die Bildung gradiertter IPNs aus Polyvinylchlorid und Polyurethan beschrieben.

Integralschäume waren wahrscheinlich die ersten polymerbasierenden Gradientenwerkstoffe. Da bei deren Entwicklung die Gradientenwerkstoffe noch nicht als eigene Werkstoffgruppe diskutiert wurden, bezeichnet man die Integralschäume jedoch nicht als Gradientenwerkstoffe [46, 47]. Zu ihrer Herstellung wurde beispielsweise einem Polyurethan-Rohstoffgemisch ein Treibmittel zugesetzt. Diese Mischung wurde dann in eine Form gegossen, wo sie aufschäumte und aushärtete. Das fertige Werkstück bestand aus einem geschäumten, porenhaltigen Kern mit einer glatten, massiven Oberfläche. Porengröße und -gehalt nahmen in Richtung des Werkzeugkerns zu. Über Werkzeugtemperatur, Werkzeuginnendruck und Treibmittelmenge wurde der Porengradient gesteuert.

Mit der Herstellung von schichtweise verklebten Gradientenwerkstoffen beschäftigte sich Parameswaran [48, 49]. Beim schichtweisen Kleben wurden zuerst dünne Scheiben mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Dabei waren eine sehr saubere Oberfläche und verzugfreies Aushärten extrem wichtig, da die Scheiben anschließend aufeinandergeklebt wurden. Parameswaran verwendete für seine Untersuchungen Polyesterharz mit Weichmacheranteilen von 0 bis 50 %. Zuerst

wurden Proben mit einem isotropen Weichmacheranteil mit Standardprüfmethoden getestet. Dabei zeigte sich bei einer Erhöhung des Weichmacheranteils von 0 % auf 50 % eine Abnahme des E-Moduls um 45 %, eine Erhöhung der Querkontraktionszahl um 30 %, eine Erhöhung der Bruchzähigkeit um 60 % und eine Erniedrigung des Schermoduls um 50 %. Zur Prüfung der Eigenschaften mit einem stufenartigen Gradienten wurden spezielle Modified-Compact-Tension-Proben angefertigt. Dabei fand Parameswaran einen stufenartigen Verlauf der Eigenschaften, welche lokal etwa den der isotropen Materialien entsprachen.

Analoge Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wurden von Jang und Lee für geklebte, gradierte Lamine aus Kohlenstofffaser- und Glasfaser-gefüllten Platten durchgeführt [50].

Uhlig erforschte die Herstellung und das Eigenschaftsprofil von gradierten, verstärkten Elastomeren, die schichtweise in einem Heizpressenprozess hergestellt wurden [51].

### 2.1.2 Gradientenwerkstoffe mit metallischen und keramischen Matrices

Zu den verbreitetsten Prozessen für die Herstellung von Metall- oder Keramik-basierenden Gradientenwerkstoffen zählen die Varianten des Schleudergusses [52-56]. Die Ähnlichkeit zur Zentrifugation ergibt sich aus der englischen Bezeichnung "centrifugal casting". Bei diesem Prozess werden beispielsweise die einzelnen pulverförmigen Komponenten auf ein Kegelrad gestreut, welches sich schnell dreht. Dadurch werden die Partikel nach außen in eine ebenfalls schnell drehende Form geschleudert und dort durch die Zentrifugalkraft in ihrer Position festgehalten. Durch die Variation der zugeführten Pulver kann ein Gradient in der Zusammensetzung dieser Bauteile eingestellt werden. Nach dem Füllen der Form werden die Teile durch einen Sinterprozess konsolidiert.

Watanabe untersuchte einen echten Zentrifugationsprozess [57-59]. Er ließ durch schnelle Rotation einer Rohr-Form keramische Partikel in einer Matrix aus geschmolzenem Metall nach außen wandern. Die Umformung der dabei entstandenen Rohrstücke zu flachen Proben durch eine Walztechnik wurde von Yamanaka untersucht [60].

Im Bereich der Pulvermetallurgie ist die Herstellung von Gradientenwerkstoffen durch Sedimentationsmethoden schon länger bekannt. Dabei wurden die Pulver unterschiedlicher Metalle, wie z. B. Kupfer und Aluminium bei Bernhardt [61, 62], gemischt. Dieses Pulvergemisch wurde anschließend über eine Wassersäule sedimentiert. Dabei sanken die verschiedenen Pulver unterschiedlich schnell: Pulver mit geringeren Durchmessern oder geringerer Dichte sedimentierten langsamer. Das gradierte Sediment wurde anschließend getrocknet und gepresst; durch Heiß-Sintern erhielt man das fertige Produkt. Bernhardt konnte auf diese Weise Kupfer-Nickel-Gradienten über eine Dicke von mehreren Zentimetern herstellen.

Auch für tribologische Anwendungen wurde das Potential der Gradientenwerkstoffe auf dem Gebiet der Metall-Keramik-Verbunde untersucht. Lugscheider konnte eine gradierte Kohlenstoffschicht auf eine Metalloberfläche durch Physical-Vapour-Deposition aufbringen [63]. Diese diente zur Trockenschmierung metallischer Gleitlager. Zhao setzte die Elektrophorese für die Abscheidung dünner keramischer Schichten auf ein keramisches Substrat ein. Diese Schichten hatten einen gradierten Aufbau und dienten der Verschleißoptimierung [64].

Hejwowski brachte mittels Flammprühen dünne Schichten auf ein Stahlsubstrat auf. Die Schichten mit einer Nickel-Aluminium-Matrix wiesen einen Gradienten an keramischen Füllstoffpartikeln wie Zirkonoxid auf [65, 66]. Neben einer guten thermischen Beständigkeit gegen wiederholte Hitze- und Kältezyklen zeigten diese gradierten Schichten auch eine Verbesserung der Verschleißigenschaften gegenüber vergleichbaren isotropen Beschichtungen.

Levashov untersuchte den Thermoactive-Electrospark-Surface-Strengthening-Prozess. Durch diese modifizierte Variante des Elektronen-Strahl-Legierens konnten auf eine Nickel-Aluminium-Legierung dünne Schichten derselben Legierung mit einem variablen Anteil an keramischen Füllstoffen aufgebracht werden [67]. Durch diese Schichten konnten sowohl die Härte als auch die Verschleißfestigkeit der Proben verbessert werden. Gradierte Gleitelemente basierend auf Siliziumcarbid-verstärktem Kohlenstoff oder Siliziumcarbid wurden im Rahmen eines BMBF-Projektes von Leuchs in Zusammenarbeit mit der Firma KSB entwickelt und untersucht [68].

Eine Vielzahl weiterer Prozesse wurde eingesetzt, um gradierte Metall-Keramik-Verbunde herzustellen. Diese wurden sowohl aus dünnen Schichten auf entsprechende Substrate aufgebracht oder als massive Teile hergestellt. Zum Einsatz ka-

men dabei Prozesse wie die Gasphasen-Synthese. Damit stellte Seifried gradierte Nanopartikel her [69].

Durch das Sintern gradiert aufgebracht Pulver konnte Miyamoto Platten mit einem Gradienten an keramischen Partikeln wie Wolframcarbid in einer Metall-Matrix herstellen [70]. Diese Werkstoffe können beispielsweise für Turbinenflügel in Kraftwerken eingesetzt werden.

Die Schichtpresstechnik wurde von Jüngling [71, 72] eingesetzt. Dabei werden zuerst dünne isotrope Schichten aus keramischem Pulver mit geringer Kraft gepresst. Danach stapelt man mehrere dieser Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung und presst sie mit einer größeren Kraft. Dadurch entsteht der sogenannte Grünling, ein noch nicht gebranntes Keramikbauteil.

Die Ziele dieser Untersuchungen umfassten die Verbesserung der tribologischen und mechanischen Eigenschaften. Ebenso wurde versucht, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen zwei Bauteilkomponenten durch eine gradierte Zwischenschicht anzupassen oder die Härte der Oberflächen zu erhöhen.

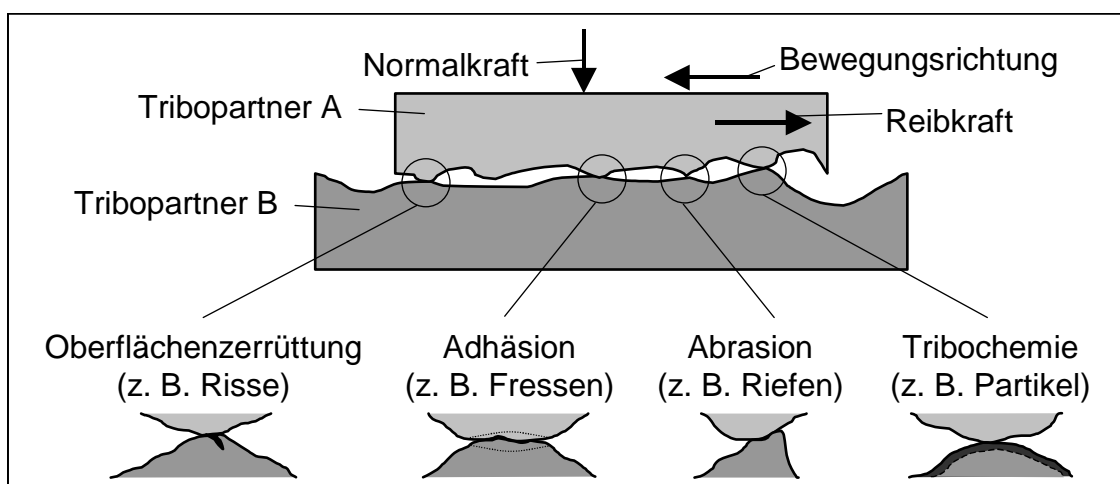


## 2.2 Grundlagen der Tribologie

Die Tribologie beschreibt die Phänomene Reibung, Verschleiß und Schmierung, die bei kräftemäßigen und stofflichen Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr sogenannten Verschleiß- oder Tribopartnern auftreten.

Verschleiß ist eine Systemeigenschaft, d. h. sie ist von allen Einflussfaktoren, die das System betreffen, abhängig. So kann im Gegensatz zu Werkstoffeigenschaften, wie der Härte oder dem Modul, keine allgemeingültige Aussage für einen einzelnen Werkstoff getroffen werden, sondern es muss immer ein gesamtes Tribosystem betrachtet werden [11, 12].

Die grundlegenden Komponenten eines Tribosystems sind die geprüften Werkstoffe, wobei hier sowohl Probe als auch Gegenkörper betrachtet werden müssen. Das Belastungskollektiv, also die Gesamtheit der Prüfbedingungen, wie beispielsweise Gleitgeschwindigkeit, Flächenpressung und Temperatur, sind weitere Parameter, die Reibung und Verschleiß als Systemeigenschaft beschreiben. Das System wird auch durch versteckte Einflüsse bestimmt. Speziell für Polymere sind hier Kristallinität oder Aushärtegrad und Wasseraufnahme zu nennen [10, 11]. Diese Größen werden unter anderem durch Verarbeitungs- und Lagerungsbedingungen beeinflusst. Auch die Oberflächenrauigkeit und -oxidation der Verschleißpartner zählen zu den versteckten Einflussfaktoren.



**Bild 2.1:** Verschleißmechanismen

Die grundlegenden Verschleißmechanismen eines Tribosystems sind in Anlehnung an [12] in Bild 2.1 skizziert. Die einzelnen Verschleißmechanismen stellen eine Untergliederung des makroskopischen Verschleißphänomens in mikroskopische Teilprozesse dar. Die Prozesse Abrasion und Oberflächenzerrüttung führen beispielsweise durch Risse oder Riefen in den Kontaktflächen zu einem Materialverlust eines oder mehrerer Tribopartner. Diese Prozesse beschreiben die kräftemäßigen Wechselwirkungen der Tribopartner. Die Mechanismen Adhäsion und tribochemische Reaktion sind auf das Auftreten von chemischen oder physikalischen Bindungen in der Kontaktfläche zwischen den Tribopartnern zurückzuführen. Sie bezeichnen die stofflichen Wechselwirkungen.

Bei Gleitverschleiß und oszillierendem Verschleiß treten diese Verschleißmechanismen üblicherweise kombiniert auf. Sie können nicht getrennt voneinander betrachtet werden [10], obwohl in vielen Fällen einzelne Mechanismen den Gesamtverschleiß dominieren.

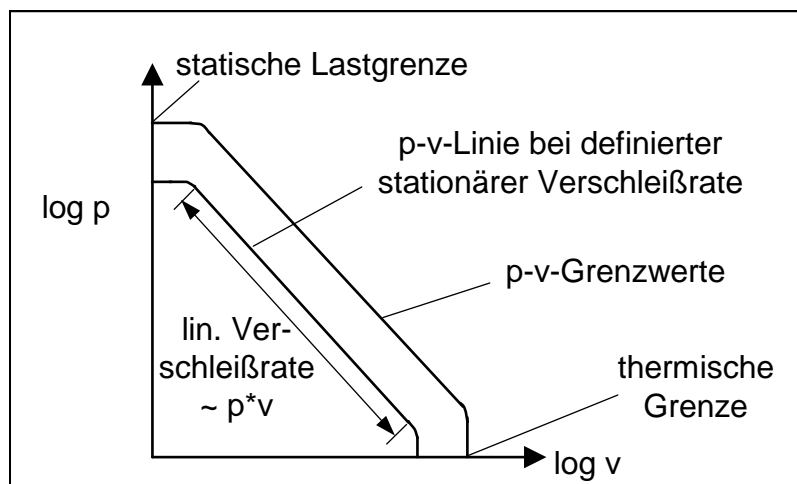
Zur Messung des Verschleißes steht eine Vielzahl unterschiedlicher Messgrößen zur Verfügung. So können beispielsweise die Volumenabnahme, der Massenverlust oder die Höhenabnahme über der Prüfdauer oder dem Verschleißweg betrachtet werden [73]. Eine weitere Messgröße, die sehr häufig verwendet wird, ist die spezifische Verschleißrate  $\dot{w}_s$ . Sie wird in Gleichung (2.1) definiert. Hierbei wird der Volumenverlust  $\Delta V$  über dem Verschleißweg  $s$  und der Normalkraft  $F_N$  betrachtet.

$$\dot{w}_s = \frac{\Delta V}{F_N \times s} \quad (2.1)$$

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung eines Tribosystems ist der Reibwert  $\mu$ . Er ist nach Gleichung (2.2) definiert als das Verhältnis von Reibkraft  $F_R$  zu Normalkraft  $F_N$ . Die Reibkraft wirkt immer in die der Relativbewegung entgegengesetzten Richtung.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.2)$$

Zu den wichtigsten Einflussgrößen auf die Eigenschaften eines Tribosystems gehören neben den Werkstoffen das Belastungskollektiv aus Druck und Reibungsgeschwindigkeit. Dessen Einteilung wird in Bild 2.2 in Anlehnung an [74] skizziert.



**Bild 2.2:** Druck-Geschwindigkeits-Diagramm

Der p-v-Faktor beschreibt das Produkt aus der Flächenpressung, die aus der Normalkraft resultiert, und der Gleitgeschwindigkeit der Tribopartner in der Kontaktfläche. Diese p-v-Diagramme gelten jeweils nur für ein Tribosystem. Aus ihnen können die Einsatzgrenzen für das jeweilige Tribosystem bei einer speziellen Kontaktgeometrie abgeschätzt werden. Liegt das Belastungskollektiv außerhalb des linearen p-v-Bereichs, kommt es zu einem überproportionalen Anstieg der Verschleißrate. Bei Erreichen der statischen Lastgrenze kommt es zu einer mechanischen Verformung eines oder mehrerer Tribopartner, bei der Überschreitung der kritischen Gleitgeschwindigkeit kommt es zum thermischen Versagen eines oder mehrerer Tribopartner.

Aufgrund der Komplexität von Verschleißprozessen sollte die Prüfungsgeometrie möglichst nahe an den späteren Einsatz der Tribopartner angepasst werden. Nur dadurch ist eine gute Übertragbarkeit vom Experiment auf den realen Einsatz möglich. Da der experimentelle Aufwand bei praxisnahen Prüfungen im allgemeinen sehr groß ist, werden zur Entwicklung spezieller verschleißoptimierter Werkstoffe anwendungsspezifische, genormte Referenzprüfungen eingesetzt.

### 2.3 Beschreibung der Viskosität von Harzsystemen

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Reihe von Beschreibungsansätzen für das Aushärten von duromeren Harzsystemen entwickelt. Es zeigte sich jedoch, dass für die Beschreibung des Viskositätsanstiegs während des Gelierens eine modifizierte Arrhenius-Gleichung ausreicht [75, 76]. Gleichung (2.3) beschreibt die zeitlich veränderliche Viskosität  $\eta(t)$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$ , wobei  $\eta_0$  die Viskosität des Harzsystems direkt nach dem Mischen von Harz und Härtekomponenten beschreibt und  $t_0$  eine Zeitkonstante darstellt.

$$\eta(t) = \eta_0 \times e^{\frac{t}{t_0}} \quad (2.3)$$

Für die Zunahme der Viskosität durch einen wachsenden Füllstoffgehalt des Harzes gibt es Modellansätze für unterschiedliche Füllstoffgeometrien. Beispielhaft wird in Gleichung (2.4) der Ansatz von Brinkman [77] dargestellt. Hier bezeichnen  $\phi$  den Füllgrad und  $\phi_0$  den maximalen Füllgrad eines speziellen Füllstoffs.

$$\eta(\phi) = \eta_0 \times \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{2,5}} \quad (2.4)$$

Die Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit des volumetrischen Füllgrades galt für sphärische Füllstoffe. Andere Ansätze, wie der von Riseman [78], beschrieben die Viskositätsänderung für andere Füllstoffgeometrien wie Stäbe oder Knochen. Der Nachteil dieser Beschreibung lag jedoch in den umfangreichen Parameterstudien, die für jede Füllstoff- und Harztypen-Kombination neu durchgeführt werden müssen. Für diese Beschreibung wurden allgemeine mathematische Modelle eingesetzt, die nicht nur von den direkt messbaren Größen, wie dem tatsächlichen und maximalen Füllgrad  $\phi_0$  abhängen, sondern eine Vielzahl anzupassender Parameter besaßen. Der Ansatz von Choe galt nur für Füllgrade bis 10 Volumenprozent [27] und eignete sich also nicht für diese Arbeit. Für die Beschreibung war die Gleichsetzung von der dynamischen Viskosität mit der kontinuierlich fließenden Viskosität essentiell [79].

## 2.4 Mikrohärtigkeit von Verbundwerkstoffen

Die Messung der Ultramikrohärte oder der Vickers-Härte sind zwei wichtige Untersuchungsmethoden für die mikromechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur von Verbundwerkstoffen [80]. Die Ultramikrohärte beschreibt die Kombination von plastischer und elastischer Verformung, während bei der Vickers-Härte nur die plastische Verformung betrachtet wird.

Lineare Mischungsregeln sind eine einfache, aber oft sehr effektive Methode, um die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen zu beschreiben [1]. Es lag also nahe, diese Methode auch auf die Mikrohärtigkeit anzuwenden. Für einen Zwei-Komponenten-Verbund würde die Vickers-Härte des Verbundes  $HV_{\text{total}}$  nach der linearen Mischungsregel die Form (2.5) haben. Hierbei sind  $HV_A$  und  $HV_B$  die Vickers-Härten der Komponenten und  $\phi_A$  der Volumenanteil der Komponente A. Hierbei wird die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen den Komponenten A und B mit einer anderen Härte als der dieser beiden Komponenten vernachlässigt.

$$HV_{\text{total}} = HV_A \times \phi_A + HV_B \times (1 - \phi_A) \quad (2.5)$$

Für die Gesamthärte von Polymerblends wurde diese Mischungsregel bereits erfolgreich eingesetzt [80, 81]. So konnte Krumova die Zusammensetzung und Mikrostruktur von Polyethylenterephthalat-Polyamid6-Polymerblends durch Mikrohärtigkeitsmessungen aufklären [81].

Der analoge Ansatz führte jedoch bei der Untersuchung von Kaolin-gefülltem High-Density-Polyethylen nur eingeschränkt zu einem linearen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung des Verbundes und Mikrohärtigkeit [82]. Obwohl die Vickers-Härte für die untersuchten Füllgrade mit dem Füllstoffgehalt korrelierte, lag die genäherte Vickers-Härte von reinem Kaolin nicht auf der errechneten Geraden.

Auch für gradierte Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe wurde bereits eine modifizierte lineare Mischungsregel für die Mikrohärtigkeit entwickelt [83]. Hierbei wurden Aluminiumoxid-Keramiken mit einem Gradienten in der Porosität mit einer Kupfer-Legierung infiltriert. Die lokale Zusammensetzung dieser gradierten Verbunde konnte über deren lokale Mikrohärtigkeit bestimmt werden.

## 2.5 Simulation der Zentrifugation und von Materialeigenschaften

Im Laufe der letzten zehn Jahre wurden unterschiedliche Ansätze zur Voraussage der Füllstoffverteilung in Gradientenwerkstoffen nach der Zentrifugation entwickelt. Der wichtigste Ansatz stammt von Watanabe [84, 85]. Während der Zentrifugation wirken die Zentrifugalkraft  $F_Z$  und die Reibungskraft durch das umgebende Medium  $F_R$  auf jeden Partikel. Watanabe postulierte, dass die Partikel nach einer kurzen Zeit eine konstante Geschwindigkeit erreichen. Dadurch würde die Summe der äußeren Kräfte Null und die Beträge der beiden Kräfte wären gleich (2.6).

$$F_R = F_Z \quad (2.6)$$

Dieser Ausdruck stellt eine Differenzialgleichung dar, da die Reibungskraft von der Geschwindigkeit und die Zentrifugalkraft von der Beschleunigung abhängig sind. Durch die Lösung dieser Differentialgleichung erhält man den folgenden Ausdruck (2.7) für die Geschwindigkeit  $v$  eines Partikels während der Zentrifugation. Hierbei bedeuten  $\rho_F$  und  $\rho_M$  die Dichten von Füllstoff und Matrix,  $D_0$  den Abstand von Zentrifugationsachse zu zentrifugiertem Partikel,  $N$  die Drehzahl,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $d$  den Partikeldurchmesser und  $\eta$  die Viskosität des umgebenden Mediums in Abhängigkeit von Füllgrad und Gelierungszustand.

$$v = \frac{|\rho_F - \rho_M| \times 2 \times D_0 \times N^2 \times g \times d^2}{18 \times \eta} \quad (2.7)$$

Ein analoger Ansatz für die Beschreibung der Partikelbewegung während der Zentrifugation wurde auch von Moon beschrieben [86]. Die Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit des lokalen Füllgrades kann anhand einer Reihe von Modellen erfolgen (siehe Kapitel 2.3) [27, 77, 78]. Die Kinetik des Aushärtens kann über die Arrhenius-Gleichung [76] beschrieben werden.

Es wurden jedoch auch grundlegend andere Methoden zur Modellierung der Partikelbewegung entwickelt. So basiert der Ansatz von Kehlenbeck ebenfalls auf den physikalischen Eigenschaften und geometrischen Abmessungen von Partikeln und Formen [87]. Lui hingegen entwickelte eine Beschreibung der Füllstoffverteilung nach

der Zentrifugation, basierend auf einer e-Funktion mit einer Vielzahl anzupassender Parameter. Diese Parameteranpassung muss für jedes Zentrifugationssystem neu durchgeführt werden [88].

Die Simulation der mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Gradientenwerkstoffen mit unterschiedlichen Matrices war bereits mehrfach Ziel von Untersuchungen. So entwickelte Raßmann ein Modell zur Beschreibung der Deformation von gradierten Metallrollen unter Druckbelastung [89-91]. Die Kugeleindruckversuche in die Oberflächen von Metall-Keramik-Gradientenwerkstoffen wurden mittels der Finite-Elemente-Methode (FEM) simuliert [92]. Weitere FEM-Berechnungen der mechanischen Eigenschaften von gradierten Metall-Keramik-Verbunden führte darauf basierend Zhai durch [93]. Das abgegrenztere Problem der radialen Druckbelastung von gradierten Metall-Keramik-Rohren wurde von Fukui untersucht [94].

Die thermische Ausdehnung und die dadurch in gradierten Werkstoffen auftretenden Kräfte wurden sowohl von Markworth [95], als auch von Zhai [96] untersucht. Ein weiteres spezielles Problem war die Abplatzneigung von dünnen gradierten Schichten von Substraten. Dieses Problem wurde von Erdogan [97] behandelt. Die thermisch-mechanischen Eigenschaften dünner gradierter Schichten modellierte Teixeira [98].

Zhang optimierte die Zusammensetzung von Titan-Kohlenstoff-Nickel-Verbunden durch den Einsatz der Finite-Elemente-Methode [99].

Eines der wenigen bisherigen Projekte, die sich mit der Modellierung und Simulation von polymeren Gradientenwerkstoffen befassten, war die Untersuchung von Jovicic [100]. Er beschrieb das Verhalten von Epoxidharz, das mit Keramikkugeln gefüllt war, unter ballistischer Belastung.

### 3 Ziele

Die Ziele der Arbeit bestanden in der Herstellung von polymeren Gradientenwerkstoffen durch Zentrifugation und in der Untersuchung ihres Eigenschaftsprofils für tribologische Anwendungen von den Grundlagen bis hin zu einem Demonstratorbauteil.

Zur Untersuchung des Zentrifugationsprozesses als Herstellungsmethode für die Gradientenwerkstoffe waren zunächst die Prozessparameter wie Drehzahl und Harzviskosität zu variieren. Im Folgenden sollten die möglichen Füllstoffverteilungen für eine Anzahl unterschiedlicher Füllstoffe bestimmt werden. Diese Füllstoffe sollten Partikel mit unterschiedlichen Dichten und Durchmessern sowie unterschiedliche Kurzfasertypen umfassen.

Zur Untersuchung der Füllstoffverteilung in den gradierten Werkstoffen sollten verschiedene Verfahren zu deren Ermittlung angewendet werden. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden, wie Dichtemessung und mikroskopische Methoden, für unterschiedliche Einsatzfälle, d. h. Probengeometrien und Füllstoffe, sollten gegeneinander abgewogen werden. Gegebenenfalls wären für Problemfälle neue Methoden zu entwickeln.

Um die Anzahl der Zentrifugationsexperimente bei der Weiterführung der Untersuchungen möglichst klein zu halten, war es ein weiteres, wichtiges Ziel dieser Arbeit, ein Modell für die Beschreibung der Partikelbewegung während der Zentrifugation zu entwickeln. Basierend auf diesem Modell sollte eine Simulationssoftware entworfen und programmiert werden. Die Ergebnisse dieser Simulation waren mit den experimentell ermittelten Füllstoffverteilungen zu vergleichen, um die Simulation zu validieren.

Für die Entwicklung der Modellierung war die Untersuchung der Einflüsse des Gelierungsprozesses und des lokalen Füllstoffgehaltes auf die Viskosität des Harz-Härter-Füllstoff-Systems von essentieller Bedeutung. Hierfür waren umfassende rheologische Untersuchungen erforderlich.

Die Charakterisierung der Verschleißeigenschaften von Tribosystemen mit Gradientenwerkstoffen war im Hinblick auf den angestrebten späteren Einsatz für Verschleißbauteile ebenfalls ein wichtiges Ziel dieser Arbeit. Zunächst sollten die tribologischen Eigenschaften gradiertter Proben sequentiell in Schwingverschleißexperimenten untersucht werden. Die Gleitverschleißeigenschaften sollten wegen der be-



nötigten Probenkörpergeometrien an isotropen Werkstoffen geprüft werden, welche die Füllstoffgehalte der Gradientenwerkstoffe nachbildeten. Zur Untersuchung der Verschleißeigenschaften maximal gefüllter Werkstoffe wurden spezielle Probekörper durch Zentrifugation hergestellt.

Spezielle Gleitverschleißexperimente sollten auch an ca. 2 mm dicken, gradierten Schichten durchgeführt werden. Dabei war es das Ziel, die Verschleißeigenschaften des hochgefüllten Bereichs eines Gradientenwerkstoffs direkt zu untersuchen. Ein weiteres neues Experiment sollte die tribologische Untersuchung der Oberflächen von gradierten Ringen darstellen. Deren Bauteilgeometrie wurde an Gleitlager-Innenringe angelehnt.

Zur vollständigen Untersuchung gehört auch die mechanische Charakterisierung der Werkstoffe. Da bei vielen tribologischen Anwendungen die Schlagzähigkeit der Werkstoffe ebenfalls von großer Bedeutung ist, war deren Untersuchung mit der Charpy-Methode ein Schwerpunkt. Wegen der bei diesem Verfahren benötigten großen Probekörper wurden die Untersuchungen an isotropen Werkstoffen durchgeführt. Für die Bestimmung der Schlagzähigkeit der maximal gefüllten Werkstoffbereiche wurde jedoch auch noch ein neuer Zentrifugationsrotor für den Einsatz in einer Drehbank entwickelt und gebaut.

Weitere wichtige Eigenschaften von Werkstoffen für tribologische Anwendungen sind die Härte und die dynamisch-mechanischen-Eigenschaften. Mit der Untersuchung der Vickers-Härte-Profile der Gradientenwerkstoffe und deren dynamischen Drei-Punkt-Biegungs-Eigenschaften über der Temperatur sollte das Versuchsprogramm abgerundet werden.

## 4 Materialien

### 4.1 Verwendete Materialien

#### 4.1.1 Materialauswahl

Epoxidharze gehören zu den wichtigsten Vertretern duromerer Matrices für polymere Verbundwerkstoffe [101]. Sie werden in vielen Hochleistungscompositen verwendet [102, 103]. Ein typisches Beispiel für Epoxidharz-basierende Verschleißbauteile sind Kalandrierwalzenbezüge in der Papierindustrie [104, 105]. Typische Vertreter der faserartigen Verstärkungsstoffe für polymere Verbundwerkstoffe sind Glas- und Kohlenstofffasern [106, 107]. Für Verschleißanwendungen werden aber auch häufig keramische Werkstoffe wie Siliziumcarbid (SiC) gebraucht [108, 109], deswegen kamen hier SiC-Partikel zum Einsatz. Als Alternative zu den SiC-Partikeln wurde das kommerziell erhältliche und für keramische Verhältnisse deutlich weichere Wollastonit für Vergleiche herangezogen [110, 111]. Aramid wird bereits heute wegen seiner verschleißmindernden Wirkung häufig in polymeren Verbundwerkstoffen als Füllstoff verwendet [4, 112]. Auch Graphit wird wegen seiner trockenschmierenden Eigenschaften in Verbundgleitlagern eingesetzt [5].

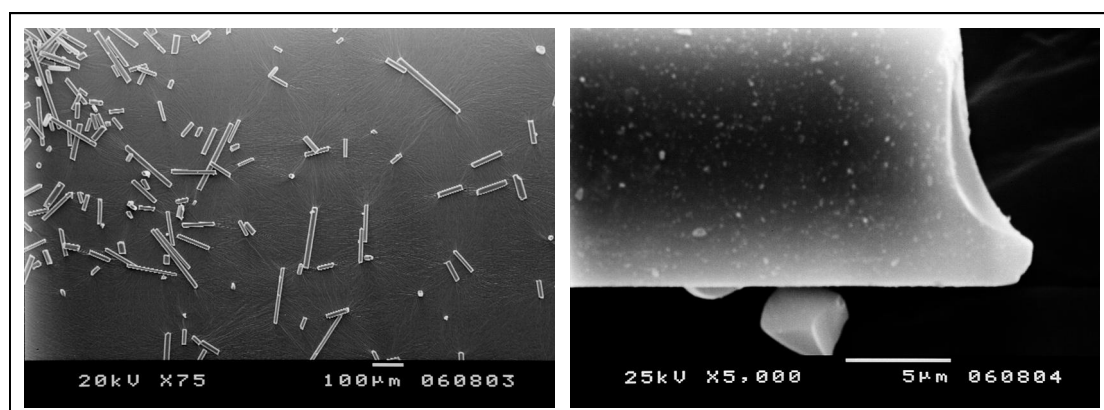
#### 4.1.2 Epoxidharzsysteme

Für grundlegende Untersuchungen der Zentrifugationsparameter wurde das Epoxidharz L (R & G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, Deutschland) zusammen mit dem Härter VE 3261 benutzt. Die Mischung wurde mit 0,5 Volumenprozent des Entgasungsmittels BYK A 530 versetzt. Im Folgenden wird dieses Harzsystem als Harz A bezeichnet. Harz A härtete bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h aus. Die Nachhärtung bei 60 °C dauerte 15 h. Danach betrug die Dichte 1,15 g/cm<sup>3</sup>. Aufgrund seiner mäßigen mechanischen und tribologischen Eigenschaften wurde dieses Harz hauptsächlich zur Untersuchung der Zentrifugationsparameter eingesetzt. Das Additiv BYK A 530 (Firma BYK Chemie, Wesel, Deutschland) ist ein Entlüfter für Epoxidharzsysteme, das bei der Herstellung und Verarbeitung der Harze die Bildung von Blasen verhindert. Die Dichte der klaren Flüssigkeit betrug 0,81 g/cm<sup>3</sup>.

Für weiterführende Untersuchungen wurde ein Hochtemperaturoxidharz der Firma Vantico (Basel, Schweiz) verwendet. Dieses Harz wurde bei 70 °C verarbeitet. Bei dieser Temperatur wurde das Harz anschließend über einen Zeitraum von 8 h ausgehärtet und schließlich bei 140 °C weitere 8 h getempert. Mit 0,5 % des Entgasungsmittels BYK A 530 versetzt, besaß das, im Folgenden als Harz B bezeichnete System, eine Dichte von 1,136 g/cm<sup>3</sup>. Durch den Einsatz von Vakuummischtechnik wurde der Einsatz des Entgasungsmittels überflüssig. Das Hochtemperaturharz ohne Entgasungsmittel wurde als Harz C bezeichnet. Nach dem Aushärten ergab sich dafür eine Dichte von 1,139 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.3 Füllstoffe

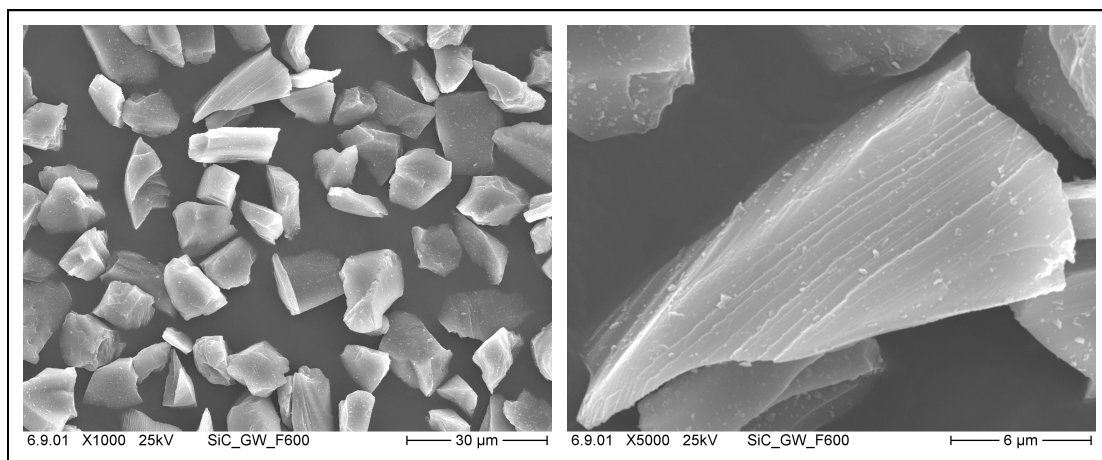
Kurze Kohlenstofffasern des Typs Kreca Chop M-101S wurden zur Verstärkung der Harze verwendet. Diese Fasern wurden von Kureha (Kureha Chemical Industry Co. Ltd., Tokio, Japan) durch Mahlen des Pech-basierenden Garntyps T-101S hergestellt. Die resultierenden Kurzfasern haben eine mittlere Länge von 130 µm bei einem Durchmesser von 14,5 µm. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis (im Folgenden Aspektverhältnis genannt) betrug hier knapp 10. Die Dichte der Fasern lag bei 1,63 g/cm<sup>3</sup>. Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahmen (REM) zeigen die Fasern in 75x und 5000x Vergrößerung (Bild 4.1). Die Faseroberfläche wurde vom Hersteller nicht mit einer Schlichte behandelt.



**Bild 4.1:** Kohlenstofffasern Kreca Chop M-101S in 75x und 5000x Vergrößerung

Zum Vergleich mit den Kohlenstofffasern wurden gemahlene E-Glasfasern (R & G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch, Deutschland) eingesetzt. Die mittlere Länge der Fasern betrug 200  $\mu\text{m}$  bei einem Durchmesser zwischen 9 und 14  $\mu\text{m}$ . Das Aspektverhältnis bewegte sich hier also etwa zwischen 15 und 20. Die Dichte der Fasern lag zwischen 2,53 und 2,55  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Fasern wurden vom Hersteller mit einer Silan Schlichte zur besseren Anbindung an Epoxidharze versehen.

Siliziumcarbid ist ein weit verbreiteter keramischer Füllstoff für Polymere. Hier kam der Typ SiC-G, grün, micro (Mineralien-Werke Kuppenheim GmbH, Kuppenheim, Deutschland) zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um splittrig-kubische Partikel mit einer Dichte von 3,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Es wurden unterschiedliche Größenfraktionen verwendet. Im folgenden wird die Fraktion F600 mit einem mittleren Durchmesser von 9  $\mu\text{m}$  als SiC bezeichnet. Die Typen F360 (21,6  $\mu\text{m}$ ), F500 (12,3  $\mu\text{m}$ ), F800 (6,3  $\mu\text{m}$ ) und F1200 (3,1  $\mu\text{m}$ ) wurden nur gemeinsam verwendet. Darauf wird im Folgenden explizit eingegangen. Partikel der Fraktion F600 sind in Bild 4.2 als REM-Aufnahmen in 1000x und 5000x Vergrößerung dargestellt.

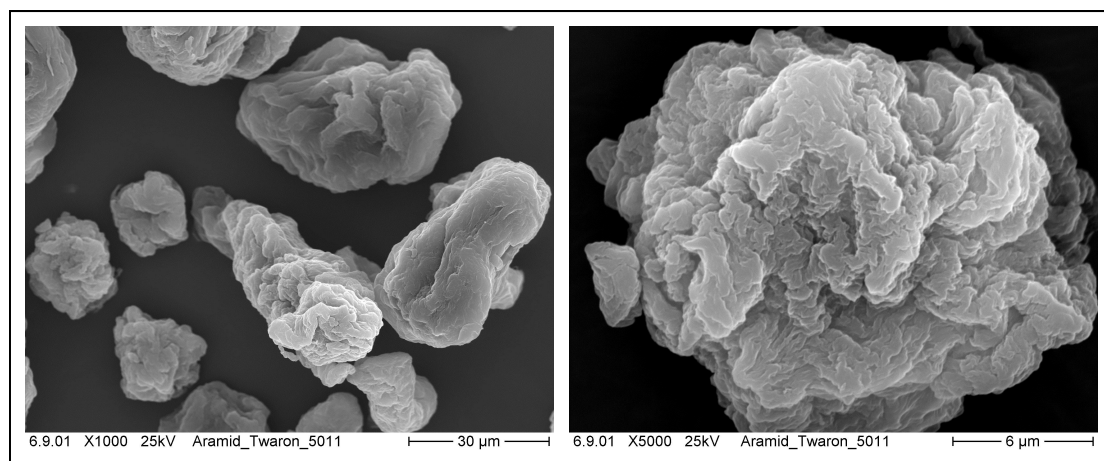


**Bild 4.2:** Siliziumcarbid F600 in 1000x und 5000x Vergrößerung

Wollastonit ist ein natürliches Calciumsilicat ( $\text{CaSiO}_3$ ). Der Typ Tremin 283-600 EST der Quarzwerke GmbH (Frechen, Deutschland) wurde für diese Studien eingesetzt. Der mittlere Durchmesser der Partikel lag bei 3,5  $\mu\text{m}$ , wobei die Streuung der Durchmesser sehr hoch war. Die Partikel besaßen eine nadelig splittrige Struktur.

Die Dichte betrug  $2,85 \text{ g/cm}^3$ . Die Oberfläche wurde vom Hersteller mit einem Epoxisilan behandelt, um eine gute Anbindung an Epoxidharze zu gewährleisten.

Polymere Füllstoffe mit einer geringen Dichte und einer verschleißmindernden Wirkung spielen bei Gleitlagern eine immer wichtiger werdende Rolle. Ein wichtiger Vertreter dieser Gattung ist Aramid. Es kam das Pulver des Typs Twaron 5011 (Twaron Products V. o. F., Arnhem, Niederlande) zum Einsatz. Der mittlere Durchmesser der Partikel lag bei  $55 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Dichte betrug  $1,44 \text{ g/cm}^3$ . Die Partikel weisen eine komplexe Struktur auf. Dies ist in Bild 4.3 mit REM-Aufnahmen in 1000x und 5000x Vergrößerung dargestellt.



**Bild 4.3:** Twaron 5011 in 1000x und 5000x Vergrößerung

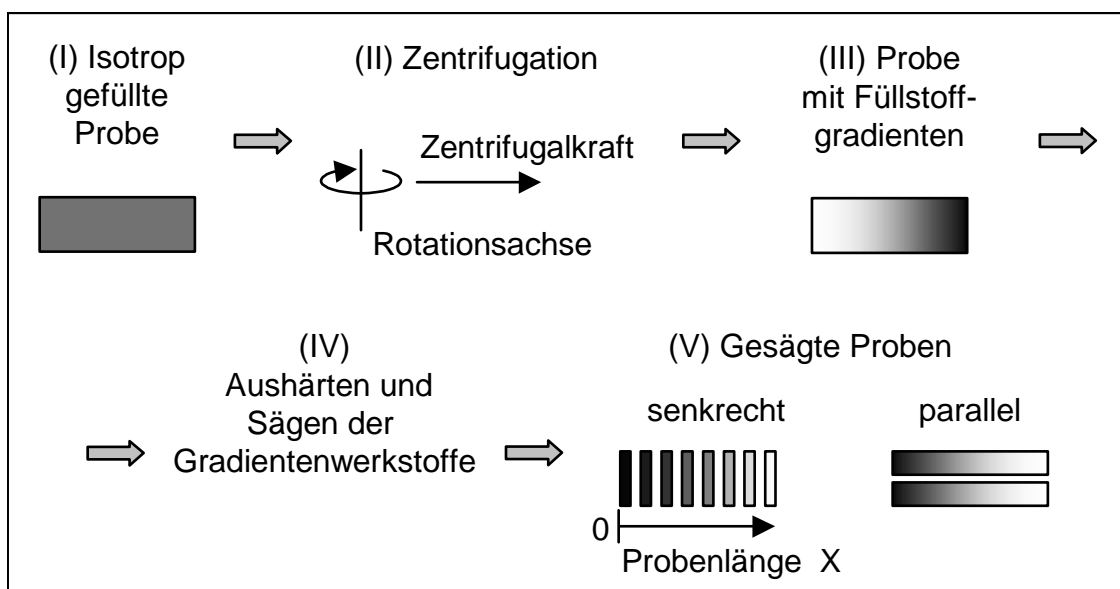
Zur Reduzierung der Reibungskräfte werden bei polymeren Verbundwerkstoffen zunehmend Trockenschmiermittel eingesetzt, d. h. ein Schmierstoff wird als fester Füllstoff direkt in den Verbundwerkstoff eingearbeitet. Ein typischer Vertreter ist Graphit. Die Partikel, 9039T RCG (Resilient Graphitic Carbon) der Firma Superior Graphite Co. (Chicago, IL, USA), hatten einen mittleren Durchmesser von  $20 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Dichte der Partikel betrug  $2,25 \text{ g/cm}^3$ .

Ein Teil der Gleichungssysteme, auf denen die Simulation der Partikelbewegung basiert, setzte kugelförmige Partikel voraus. Zum Vergleich der Simulation mit Experimenten wurden Glaskugeln von Sovitec Cataphote (Sovitec GmbH, Saarbrücken, Deutschland) gewählt. Die Kugeln der Type 050-40 hatten mittlere Durchmesser von  $40 - 70 \text{ }\mu\text{m}$  bei einer Dichte von  $2,55 \text{ g/cm}^3$ .

## 4.2 Herstellung der Gradientenwerkstoffe

### 4.2.1 Zeitlicher Ablauf der Probenherstellung

Der prinzipielle Ablauf der Herstellung von einfachen Probengeometrien ist in Bild 4.4 dargestellt. Die noch nicht ausgehärtete Mischung aus Harz, Härter und Füllstoffen (I) wurde zentrifugiert (II). Dadurch stellte sich ein Gradient in der Probe ein (III), der durch Aushärten fixiert (IV) wurde. Die gesägten Proben (V) wurden untersucht.

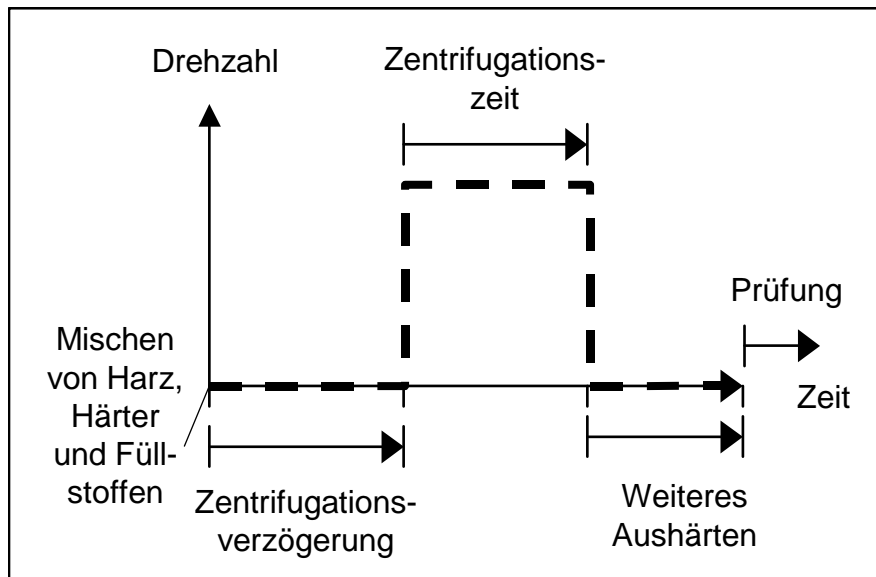


**Bild 4.4:** Herstellungsablauf für zylindrische Proben

Der zeitliche Ablauf ist in Bild 4.5 dargestellt. Zuerst wurden die Füllstoffe in die Harzkomponente mit den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Methoden verarbeitet. Der Härter wurde immer mit einem Turbinenrührer bei niedriger Drehzahl eingemischt. Dadurch wurde verhindert, dass bei einem plötzlichen Aushärten des Harzes die gesamte Mischapparatur in Mitleidenschaft gezogen würde. Ab dem Zeitpunkt der Zugabe des Härters lief die Zentrifugationsverzögerung.

Die Viskosität der Mischung wurde über die Dauer der Zentrifugationsverzögerung gesteuert. Die Viskosität stieg während der Verzögerung und der Zentrifugation durch den beginnenden Gelierungsprozess des Harzes an. Die Temperatur musste in diesem Zeitraum konstant gehalten werden, um eine effektive Kontrolle der Visko-

sität zu gewährleisten. Nach dem Ende der Zentrifugation wurden die Proben entsprechend des Harzes mit dem zugehörigen Temperaturprogramm ausgehärtet. Die ausgehärteten Proben wurden geprüft.



**Bild 4.5:** Zeitlicher Ablauf der Probenherstellung

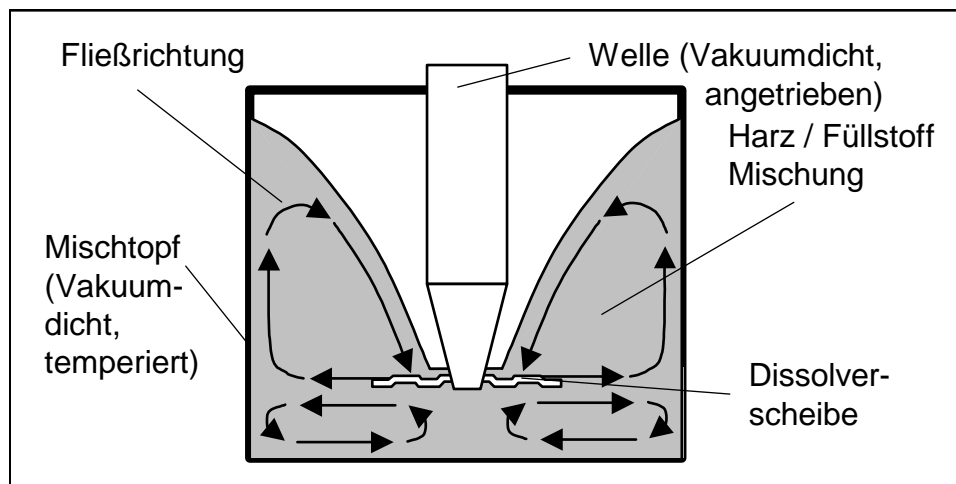
#### 4.2.2 Mischtechnik für blasenfreie Harzmischungen

Die Mischungen des Harzsystems A wurden in einem evakuierten Glaskolben mit einem KPG-Rührer gemischt. Das Vakuum erzeugte eine Drehschieberpumpe. Den Rührer treibt ein Ika Rührwerk (Ika-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) mit einer Leistung von 70 W an. Nach dem blasenfreien Einrühren der Füllstoffe und des Entlüfters BYK A 530 in die Harzkomponente mischte man die Härterkomponente ein.

Für das Einmischen der Füllstoffe in die Harzkomponente der Systeme B und C kam ein Vakuumdissolver des Typs Dispermat AE3-M (VMA-Getzmann GmbH, Reichshof, Deutschland) zum Einsatz. Die Funktionsweise ist in Bild 4.6 dargestellt.

Bei der Mischung im Dissolver wirkten auf die Harz-Füllstoffmischung, wenn sie auf die Dissolverscheibe traf, starke Scherkräfte. Dadurch kam es zu einer guten Durchmischung, wobei auch die, beim Scheiden oder Mahlen der Fasern durch den Hersteller entstandenen, Faserbüschel getrennt wurden. Die Mischung bewegte sich

auf der Oberfläche der Scheibe radial nach außen. Dadurch kam es zu einem Fließen der gesamten Mischung, wie in Bild 4.6 dargestellt [113]. Die Härterkomponenten der Harze B und C wurden mit einem Turbinenrührer ohne Vakuum bei niedriger Drehzahl blasenfrei eingemischt.



**Bild 4.6:** Funktionsweise eines Dissolver Mischers

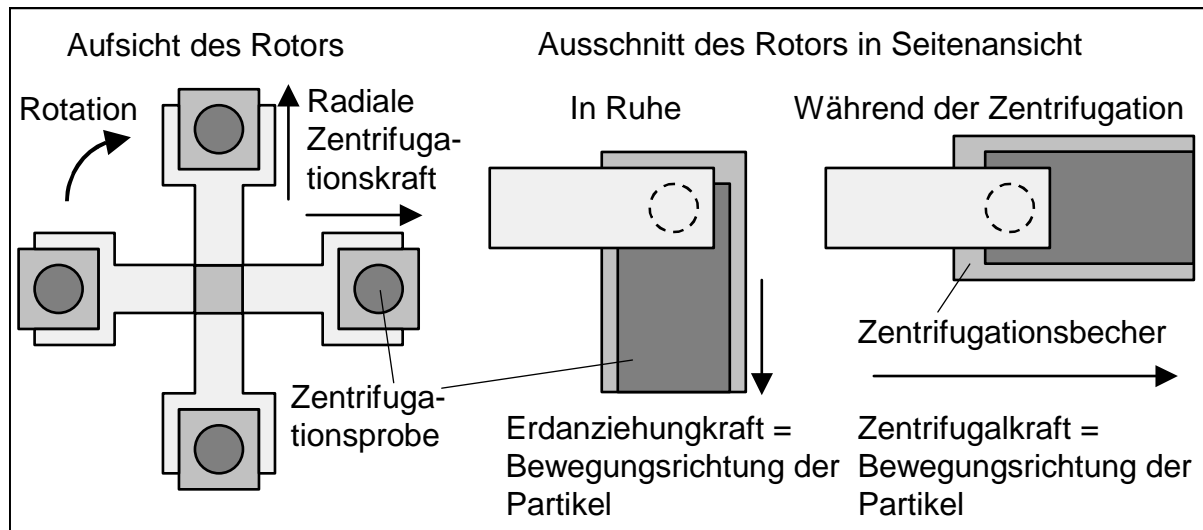
#### 4.2.3 Einstellung des Gradienten mittels Zentrifugation

Zur Einstellung der Gradienten kam die Zentrifugation zum Einsatz. Dabei wurden die Formen mit den noch flüssigen Harz-Härter-Füllstoff-Gemischen um eine zentrale Achse rotiert. Dadurch bewegten sich die Füllstoffpartikel in der Mischung radial nach außen. Es wurden zwei unterschiedliche Methoden der Zentrifugation verwendet, einerseits eine Laborzentrifuge, andererseits eine Drehbank.

Um bei den Basisproben einen Gradienten einzustellen, wurden die Probekörper in einer Laborzentrifuge der Firma Heraeus Biofuge stratos (Kendro Laboratory Products GmbH, Hanau, Deutschland) zentrifugiert. Das Gerät verfügte über einen Ausschwingrotor. Das Prinzip ist in Bild 4.7 dargestellt. In einem Ausschwingrotor bewegen sich die Füllpartikel immer parallel zur Längsachse (entgegen der X-Richtung) der Zentrifugationsform. Mit diesem Rotor können in einem Drehzahlbereich von 300 bis 5000 Upm Proben mit einem Gesamtvolumen von maximal 720 ml zentrifugiert werden. Die Zentrifuge war in einem Temperaturbereich von -19 °C bis +40 °C heiz- und kühlbar. Die Anlauf- und Bremsgeschwindigkeiten konnten variiert



werden. Hier wurden jeweils die langsamsten Einstellungen gewählt, damit die Partikel während des Bremsens und Anlaufens keinen zu hohen zusätzlichen Kräften ausgesetzt waren.

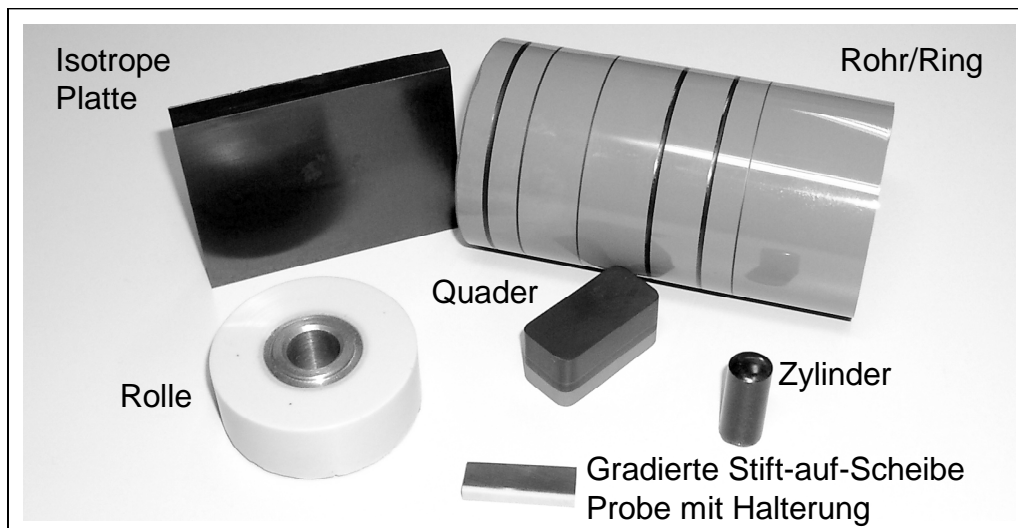


**Bild 4.7:** Funktionsweise einer Zentrifuge mit Ausschwingrotor

Es wurden Probekörper in Form von Ringen (angelehnt an Gleitlager-Innenringe) hergestellt. Dadurch wurde die Prüfung von Probekörpern mit einer bauteilnahen Form ermöglicht. Zur Herstellung dieser Ringe wurde ein neues Zentrifugationswerkzeug konstruiert und gebaut. Es wurde eine doppelwandige Form aus Edelstahl mit einem Befüll- und einem Entlüftungsstutzen gewählt. Die Oberflächen des Außen- und des Innenrings, die mit dem Probekörper in Kontakt kommen, wurden hartverchromt und poliert, um bei den Ringen eine gute Oberflächenqualität zu erzielen. Diese Form wurde zur Zentrifugation in eine Drehbank eingespannt. Auf weitere gradierte Bauteile und Probekörper, die auf der Drehbank mit neu entwickelten Formen durch Zentrifugation hergestellt wurden, wird in Kapitel 4.2.4 näher eingegangen.

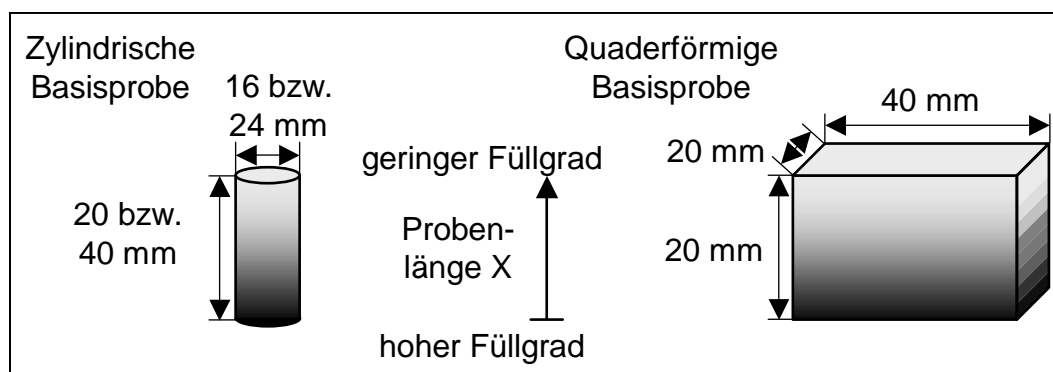
#### 4.2.4 Probenkörpergeometrien

Zur Untersuchung der Füllstoffverteilungen in Gradientenwerkstoffen und der Bestimmung ihres Eigenschaftsprofils wurde einige unterschiedliche Probenkörpergeometrien entworfen. Diese sind in Bild 4.8 dargestellt.



**Bild 4.8:** Überblick über die Probengeometrien

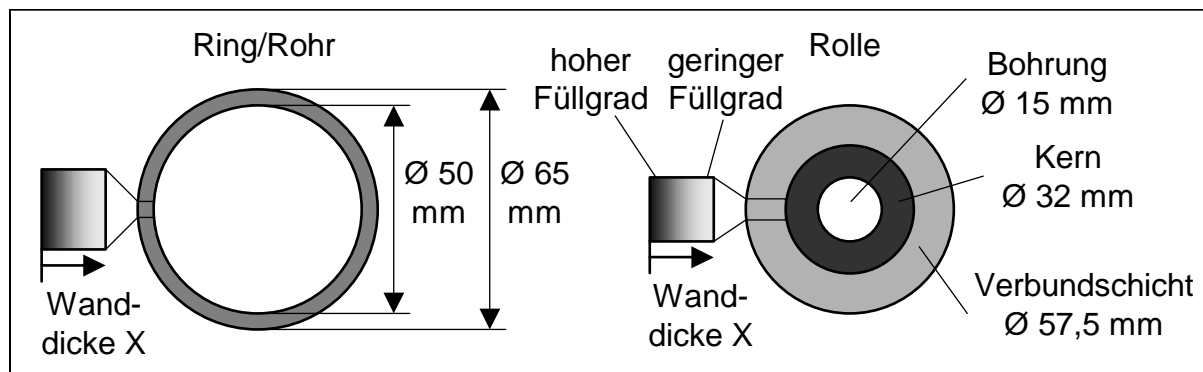
Für die grundlegenden Untersuchungen der Einflüsse der Zentrifugationsparameter auf die Füllstoffverteilung wurden unterschiedliche Basisprobenformen verwendet. Zunächst wurden zylindrische Probekörper mit Durchmessern von 16 bzw. 24 mm und einer Höhe von 20 oder 40 mm eingesetzt. Später wurden die Basisproben in neu entwickelten, zweiteiligen Formen zentrifugiert. Diese quaderförmigen Probekörper hatten eine Basisfläche von 20 auf 40 mm und eine Höhe von 20 mm.



**Bild 4.9:** Aufbau der Basisproben

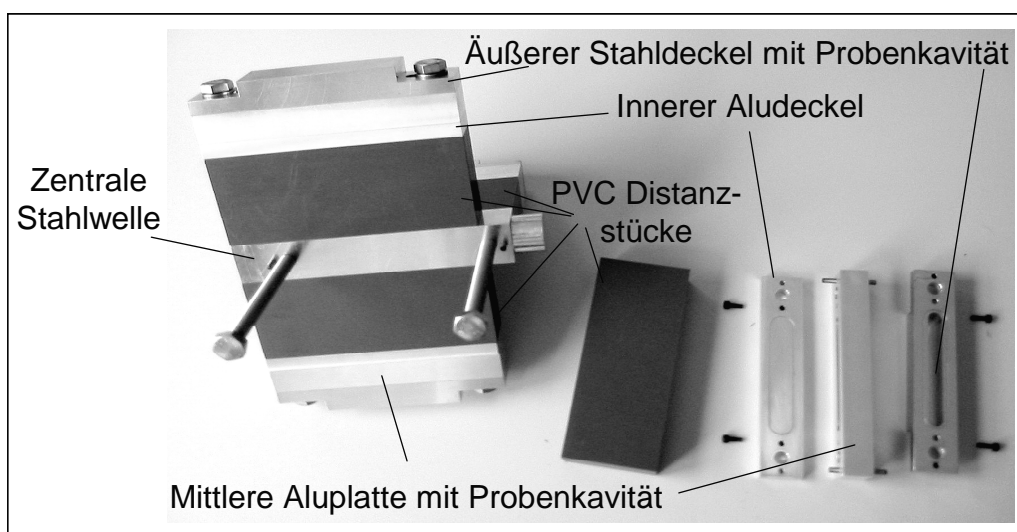
Es wurden rohr- bzw. ringförmige Probekörper in der Geometrie von Gleitlager-Innenringen hergestellt. Die Rohre hatten eine Wanddicke von 7,5 mm und einen Außendurchmesser von 65 mm. Die Rohre waren 145 mm lang. Analog dazu wurden

als Demonstratorbauteile Rollen mit einem gerändelten Stahlkern hergestellt. Die Rollen hatten einen Durchmesser von 57,5 mm bei einer Dicke von 20,5 mm. Der Kern besaß einen inneren Durchmesser von 15 mm und einen äußeren von 32 mm. Die Formen für beide Probekörper wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und konstruiert. Diese Probengeometrien sind in Bild 4.10 dargestellt.



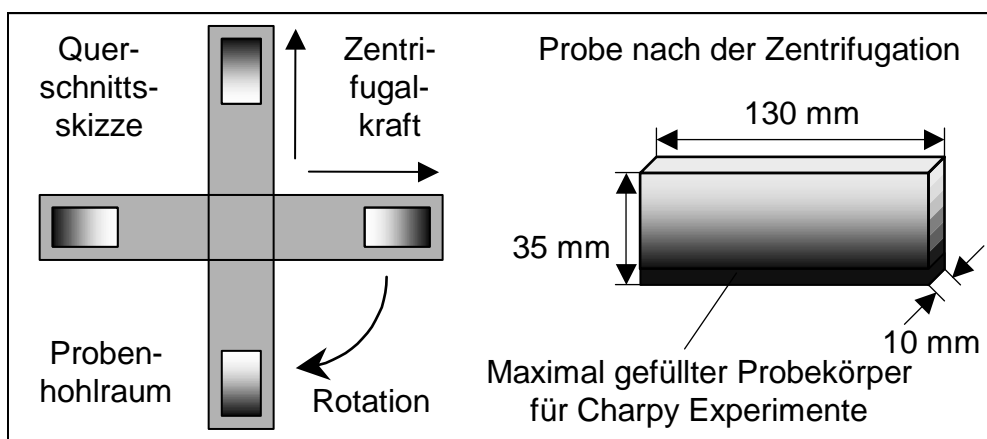
**Bild 4.10:** Querschnittsskizzen der Rohre und Rollen

Zur Herstellung maximal gefüllter Schlagzähigkeitsproben musste ein spezieller neuer Zentrifugationsrotor für den Einsatz in einer Drehbank entwickelt werden. Wie in Bild 4.11 dargestellt wurde als Konzept ein vierarmiger Rotor mit zentraler Stahlachse gewählt.



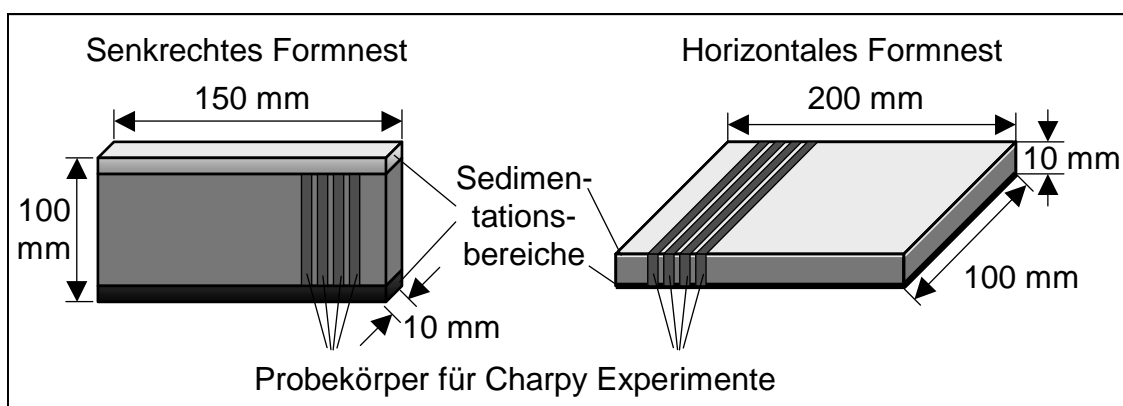
**Bild 4.11:** Der neu entwickelte Zentrifugationsrotor

An diese Achse schlossen sich Distanzstücke aus PVC an. Die Verwendung leichter Werkstoffe war essentiell, da bei der Zentrifugation hohe Kräfte auf den Rotor wirkten. Im äußeren Bereich der Rotorarme waren dreiteilige Formen aus Aluminium und Stahl angeschraubt, welche die Hohlräume zur Herstellung der eigentlichen Proben enthielten. Die Hohlräume hatten eine Grundfläche von 10 auf 130 mm bei einer Höhe von 35 mm. Nach der Zentrifugation war eine äußere Zone maximal gefüllt, so dass pro Hohlraum ein oder zwei Proben für die Schlagzähigkeitsprüfung nach Charpy gesägt werden konnten. Der Aufbau ist in Bild 4.12 skizziert.



**Bild 4.12:** Skizze des Zentrifugationsrotors und der resultierenden Proben

Für einige Experimente benötigte man isotrope Werkstoffe. die zwei verschiedenen Methoden, die zur Herstellung verwendet wurden sind in Bild 4.13 dargestellt.

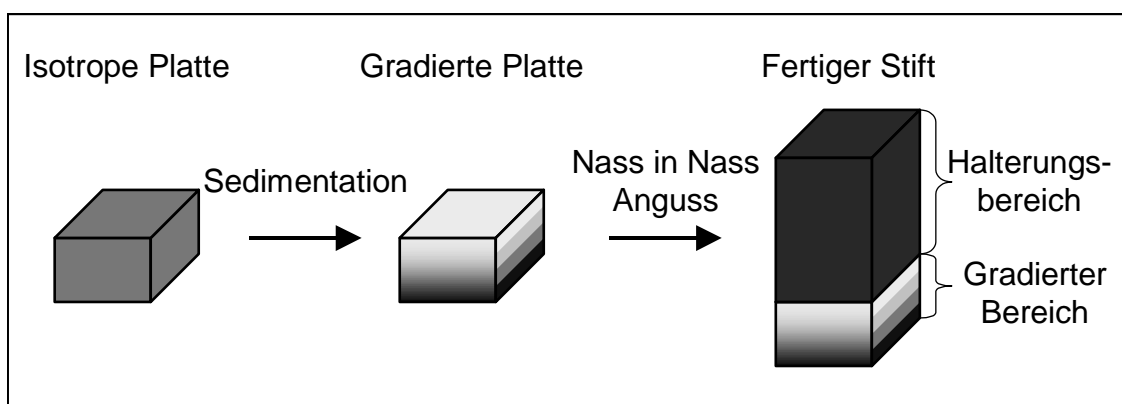


**Bild 4.13:** Isotrope Probenplatten

Die isotropen Platten mit einer Höhe von 100 mm, einer Dicke von 10 mm und einer Länge von 150 mm wurde in senkrechte Formnester gegossen. Durch Sedimentation der Füllstoffpartikel während des Aushärtens wiesen die oberen und unteren, 10 mm breiten Bereiche der Platten, einen abweichenden Füllgrad auf und wurden deswegen verworfen. Einige Probenplatten wurden in horizontale Formnestern gegossen. Durch die Sedimentation kam es hier zu einer Gradientenbildung über der ganzen Plattendicke von 10 mm. Diese Bereiche konnte hier jedoch nicht verworfen werden. Einige dieser Proben werden gesondert als gradierte Platten betrachtet (vgl. Bild 6.50 bis 6.52).

Zur Bestimmung der Block-auf-Ring-Verschleißigenschaften bei maximalem Füllstoffgehalt wurden Quader mit einer Höhe von 10 mm und einer Grundfläche von 20 auf 40 mm für 20 Minuten bei 5000 Upm zentrifugiert. Aus diesen Quadern wurden Blöcke mit einer Grundfläche von 5 auf 5 mm und einer Höhe von 10 mm herausgesägt. Diese hatten eine mehrere Millimeter dicke, maximal gefüllte Schicht.

Um die Verschleißigenschaften der gradierten Werkstoffe nach dem Gleitverschleißprinzip nicht nur an isotropen Proben, sondern auch direkt an Gradientenwerkstoffen zu untersuchen, wurden spezielle sedimentierte Platten als Proben für Stift-Scheibe-Verschleißexperimente hergestellt. In einer 2 mm dicken Schicht von Harz C sedimentierten Aramidpartikel. Diese Schicht wurde zwei Stunden geliert und eine Reinharzschicht von 8 mm Dicke aufgebracht, danach wurden die Proben ausgehärtet. Die Zusatzschicht diente der Einspannung der Stifte für die Verschleißexperimente. Die Herstellung der Stifte zeigt Bild 4.14.



**Bild 4.14:** Gradierte Stifte mit angegossener Halterung

## 5 Prüfmethode

### 5.1 Methode zur Bestimmung von Füllstoffverteilungen

Zur physikalischen Bestimmung der Füllstoffverteilung kam das Archimedesprinzip zum Einsatz. Diese Methode wurde bei den Basisproben eingesetzt. Diese wurden senkrecht zur X-Richtung (Bild 4.4 (V)) in dünne Scheiben gesägt. Die Dichte der Scheiben  $\rho_C$  wurde durch das Gewicht an Luft  $L$  und in Wasser  $W$  mit dem Dichtemesskit ME 210250 und der Waage AT 261 (Mettler Toledo, Gießen) in Anlehnung an DIN 53479 [114] bestimmt. Die Dichte des Wassers floss über das Wiegen eines Referenzprobekörpers mit dem Gewicht  $L_s$  an Luft, dem Gewicht  $W_s$  in Wasser und dem Volumen  $V_s$  mit dem Korrekturfaktor  $K_s$  (vom Hersteller angegeben) in die Gleichung ein. Aus den unterschiedlichen Massen wurde die Dichte der Probe  $\rho_C$  nach Gleichung (5.1) bestimmt. Bei bekannter Dichte von Matrix  $\rho_M$  und Füllstoffen  $\rho_F$  errechnete sich daraus der volumetrische Füllstoffgehalt  $\phi_F$  nach Gleichung (5.2).

$$\rho_C = \frac{L}{L - W} \times \left( \frac{L_s - W_s}{V_s} + K_s \right) \quad (5.1)$$

$$\phi_F = 1 - \frac{\rho_F - \rho_C}{\rho_F - \rho_M} \quad (5.2)$$

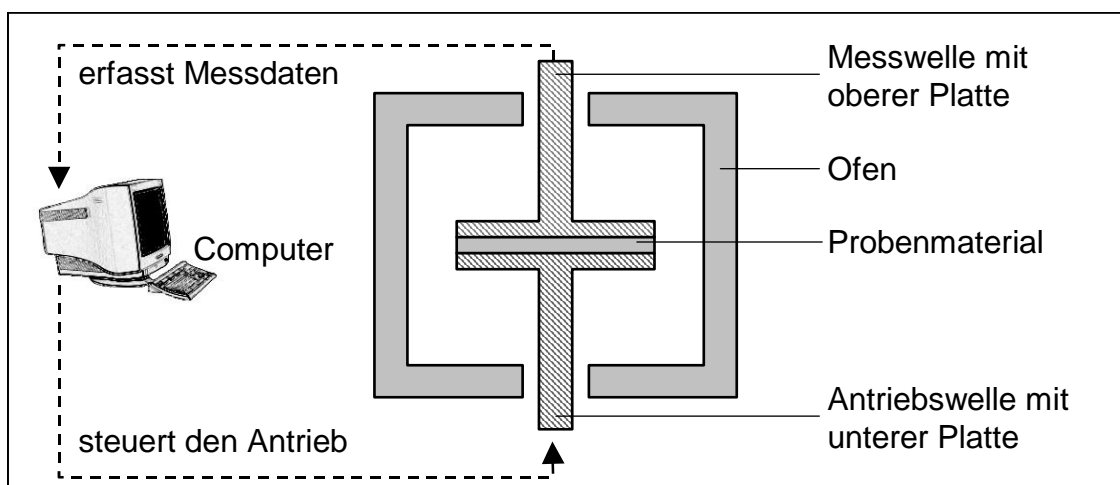
Für die mikroskopische Bestimmung der Füllstoffverteilung wurden Schiffe parallel zur Zentrifugalkraft der Probe angefertigt, wie in Bild 4.4 (V) gezeigt. Diese werden abschnittsweise mikroskopisch untersucht und fotografiert. Die Fotos wurden mit der Bildauswertungssoftware ImageC (Imtronic GmbH, Berlin, Deutschland) ausgewertet. Der Flächenanteil der Füllstoffe wurde dem Volumengehalt gleichgesetzt. Dies war möglich, da der dreidimensionale Aufbau des Verbundes als Summe vieler dünner Scheiben mit durchschnittlich gleicher Zusammensetzung anzusehen ist. Diese Methode eignete sich jedoch nur bei einem großen Helligkeitsunterschied zwischen Matrix und Füllstoff, wie er beispielweise bei der Mikroskopie von kohlenstoffasergefüllten Verbunden auftrat, nicht jedoch für Aramid-gefüllte Verbunde.

## 5.2 Mikroskopische Methoden

Die Proben wurden zur Vorbereitung der Mikroskopie in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und poliert. Die Lichtmikroskopie wurde mit dem Bildanalysesystem IMAGE C (Imtronic GmbH, Berlin, Deutschland) in Verbindung mit dem Auflichtmikroskop Variophot/ Aristomet (Leitz, Wetzlar, Deutschland) durchgeführt. Die Proben für die Raster Elektronen Mikroskopie (REM) wurden mit einem SCD 050 (Balzers, Liechtenstein) mit einer dünnen Gold-Palladium-Schicht gesputtert. Die REM-Aufnahmen wurden am Gerät JSM 5400 (Jeol, München, Deutschland) angefertigt.

## 5.3 Rheologie

Rheologische Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Einflüsse des Füllstoffgehalts und der Gelierung auf die Viskosität der Harzmischungen zu quantifizieren. Die Viskosität wurde auf einem ARES Rheometer (Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ, USA) unter Verwendung der Platte-Platte-Geometrie bestimmt. Die Platten hatten einen Durchmesser von 45 mm bei einem Arbeitsabstand von 1 mm. Die Messungen wurden bei den jeweiligen Verarbeitungstemperaturen der Harze durchgeführt. Das Prinzip der Messung ist in Bild 5.1 illustriert. Nach Cox [79] wurde diese dynamische Viskosität mit der kontinuierlich fließenden Viskosität einer Kapillarrheometermessung gleichgesetzt.



**Bild 5.1:** Prinzip des Platte-Platte Rheometers

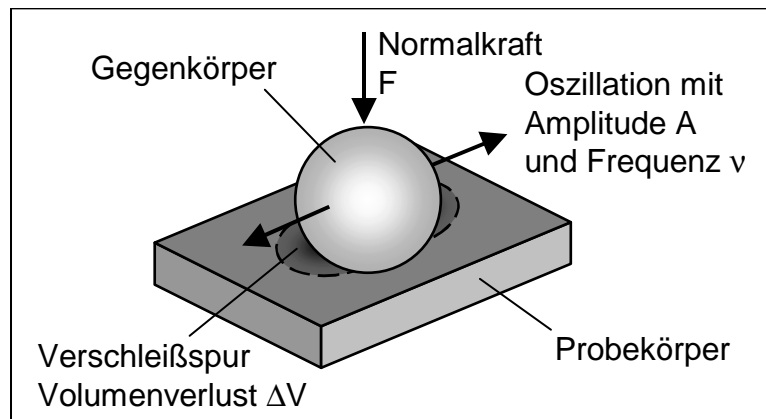
## 5.4 Verschleißuntersuchungen

Bei allen Verschleißexperimenten wurde die spezifische Verschleißrate ermittelt. Dazu wird der Volumenverlust der einzelnen Proben durch die Verschleißexperimente auf die Gleitgeschwindigkeit, die Dauer des Experiments und die Belastung normiert. So können die einzelnen Verschleißraten innerhalb einer Prüfmethode auch bei unterschiedlichen Prüfbedingungen bedingt miteinander verglichen werden. Für die spezifische Verschleißrate wird das Symbol  $\dot{w}_s$  verwendet. Diese Größe wurde im zugehörigen GfT-Arbeitblatt [73] nicht vorgesehen, wird aber aufgrund der besseren Vergleichbarkeit der Verschleißergebnisse hier und in vielen wissenschaftlichen Arbeiten und industriellen Datenblättern verwendet. Als Streuung wurde immer die Standardabweichung angegeben.

### 5.4.1 Schwingverschleißexperimente nach dem Fretting-Prinzip

Die Schwingverschleißexperimente wurden nach dem Fretting Prinzip ausgeführt. Dazu wurden die Basisproben in 2 mm dicke Scheiben senkrecht zur Zentrifugationsrichtung gesägt. Die Scheiben dienten als Probekörper für die Experimente. So konnten die lokalen Verschleißraten der Gradientenwerkstoffe direkt ermitteln werden. Die Experimente wurden mit einem Schwingverschleiß-Tribometer SRV (Optimol GmbH, München) durchgeführt. Als Gegenkörper wurden Aluminiumoxid Keramikkugeln mit einem Durchmesser von 9,5 mm eingesetzt. Stahlkugeln [115] zeigten einen zu hohen Eigenverschleiß. Die Kugeln wurden mit einer Normalkraft  $F$  von 30 N auf die Oberfläche der Probe aufgedrückt und oszillierten dort für eine Zeit  $t$  von 8 h mit einer Frequenz  $\nu$  von 10 Hz bzw. 15 Hz und einer Amplitude  $A$  von 1 mm. Das Prinzip ist in Bild 5.2 dargestellt. Vor und nach der Durchführung der Experimente wurde die Oberfläche mit Isopropanol gereinigt. Nach den Tests wurde eine dünne Gold-Palladium-Schicht aufgesputtert, um die Reflektion für die Auswertung der Verschleißmarke mittels des Laserprofilometers UB 16 (UBM Messtechnik GmbH, Ettlingen) zu verbessern. Mit dieser Messung wurde das Verlustvolumen  $\Delta V$  der Verschleißmarke bestimmt und daraus die spezifische Verschleißrate  $\dot{w}_s$  nach Gleichung (5.3) berechnet. Der Gesamtverschleißweg  $s$  ergab sich nach Gleichung (5.4).





**Bild 5.2:** Prinzip der Fretting Experimente

$$\dot{w}_s = \frac{\Delta V}{F \times s} \quad (5.3)$$

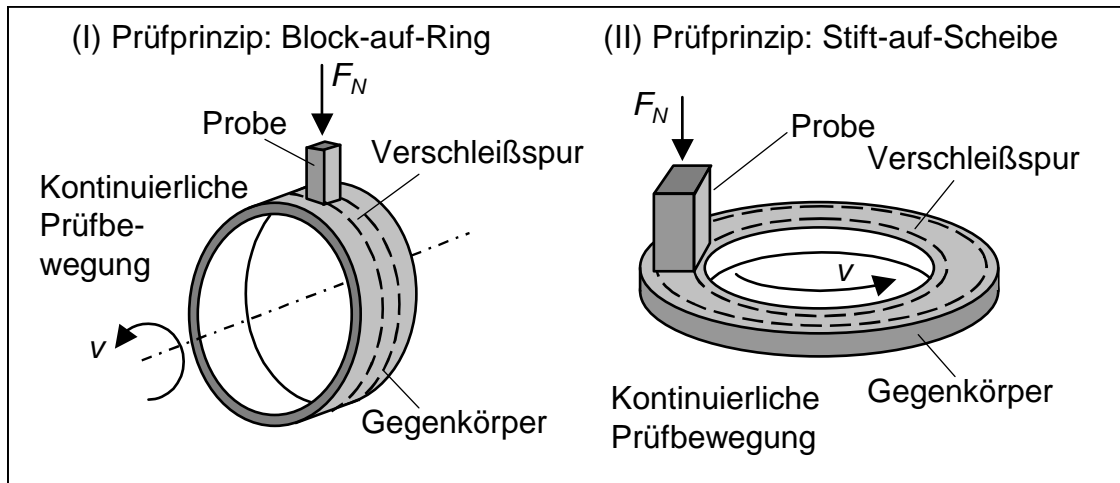
$$s = 2 \times \nu \times A \times t \quad (5.4)$$

#### 5.4.2 Gleitverschleißexperimente

In unterschiedlichen Einsatzsituationen treten bei tribologisch belasteten Bauteilen verschiedene Verschleißmechanismen auf. Da viele der möglichen Anwendungsgebiete im Bereich der Gleitbelastung liegen, wurden neben den oben beschriebenen Schwingverschleißexperimenten auch Gleitverschleißexperimente durchgeführt. Hierzu wurde die Block-auf-Ring Methode gewählt.

Das Prinzip des Block-auf-Ring Experiments ist in Bild 5.3 (I) skizziert. Der Probenblock wurde mittels eines Hebels an den angetriebenen Gegenkörper angepresst. Als Gegenkörper kamen Nadellager-Innenringe aus 100Cr6 zum Einsatz. Vor den Experimenten wurden die Verschleißpartner mit Isopropanol gereinigt. Die Block-auf-Ring Versuche wurden an isotrop gegossenen Materialien bzw. nach 4.2.4 hergestellten maximalgefüllten Proben durchgeführt. Die Blöcke hatten eine Basisfläche von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  und eine Höhe von 10 mm. Die Oberflächengeschwindigkeit  $v$  des Gegenkörpers lag bei 1 m/s. Die scheinbare Flächenpressung  $p$  der Blöcke auf den Gegenkörpern betrug 0,5 MPa bzw. 1MPa. Die Experimente liefen 20 Stunden. Einige Proben, bei denen eine besonders hohe Verschleißfestigkeit zu erwarten war,

wurden 80 Stunden geprüft, da sonst kein ausreichend genauer Masseverlust ermittelbar gewesen wäre.



**Bild 5.3:** Prinzip der Gleitverschleiß-Experimente

Die Proben wurden vor und nach dem Experimenten gesäubert, 16 h bei 80 °C in einem Ofen getrocknet, um Einflüsse durch die Wasseraufnahme aus der Luft zu vermeiden, und gewogen, um die Verschleißrate aus dem Massenverlust  $\Delta M$  zu bestimmen. Das Verschleißvolumen  $\Delta V$  berechnete sich bei bekannter Dichte  $\rho_c$  der Probe nach Gleichung (5.5). Die spezifische Verschleißrate  $\dot{w}_s$  ergibt sich nach Gleichung (5.6) unter Berücksichtigung von Anpressdruck  $p$  und Verschleißfläche des Blocks  $A$ . Nach Gleichung (5.7) wurde aus der Umfangsgeschwindigkeit des Gegenkörpers  $v$  und der Versuchsdauer  $t$  der Verschleißweg  $s$  berechnet.

$$\Delta V = \frac{\Delta M}{\rho_c} \quad (5.5)$$

$$\dot{w}_s = \frac{\Delta V}{p \times A \times s} \quad (5.6)$$

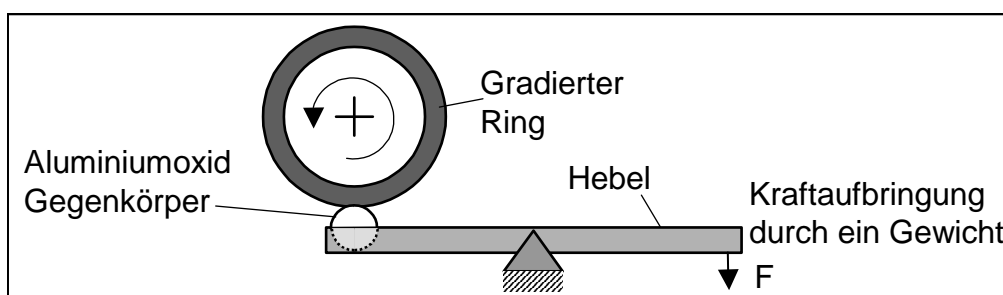
$$s = v \times t \quad (5.7)$$

Um die Gleitverschleißeigenschaften der gradierten Bereiche zu untersuchen, wurde das Stift-auf-Scheibe Experiment eingesetzt. Es ist in Bild 5.3 (II) skizziert. Das Block-auf-Ring Experiment eignete sich hierfür nicht, da durch die gewölbte Verschleißfläche Bereiche mit unterschiedlichen Füllgraden gleichzeitig Verschleiß ausgesetzt würden, was das Ergebnis verfälschen würde. Durch das planare Eingriffsverhältniss bei den Stift-auf-Scheibe Experimenten trat dieses Problem nicht auf [116], was ein kontinuierliches Durchfahren der gradierten Zone möglich machte. Das lokale Verschleißvolumen  $\Delta V$  wurde über die Höhenabnahme  $\Delta h$  nach (5.8) bestimmt. Die lokale Verschleißrate berechnete sich daraus nach (5.6).

$$\Delta V = \Delta h \times A \quad (5.8)$$

#### 5.4.3 Gleitverschleißprüfungen an Gleitlager-Innenringen

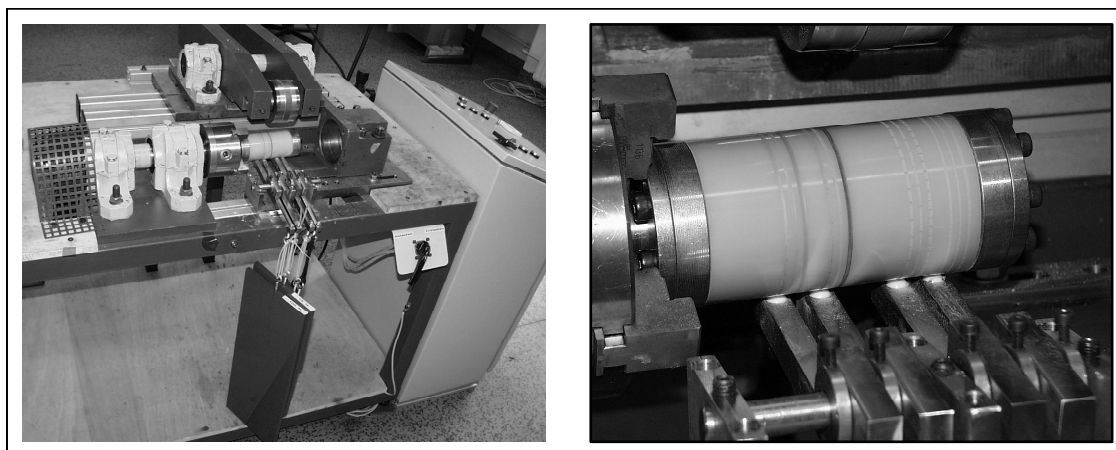
Zur tribologischen Prüfung der ring- bzw. rohrförmigen Probekörper wurde von Klein ein Rollreibungsprüfstand gebaut und von Schotteck für Gleitreibungsexperimente modifiziert [117]. Die Gleitreibungsanordnung stellt ein inverses Block-auf-Ring Prinzip dar, wie in Bild 5.4 gezeigt. Während beim Block-auf-Ring Experiment ein kleiner fixierter Probekörper gegen einen rotierenden Gegenkörper gepresst wird, ist hier der angetriebene Ring die Probe und der Gegenkörper ist am Belastungshebel fixiert.



**Bild 5.4:** Prinzip des Gleitverschleißprüfstandes für Ringe

Der Probenring wurde auf einer Welle mit Spannsätzen konzentrisch fixiert. Die Welle war in einem Backenfutter eingespannt. Dieses Backenfutter wurde über einen geregelten Elektromotor angetrieben. Die Drehzahl konnte bis zu 2400 Upm betra-

gen. Daraus ergab sich, mit dem Umfang der hier geprüften Ringe von 205 mm, eine maximale Oberflächengeschwindigkeit der Ringe von 8 m/s. Als Gegenkörper wurden, wie bereits bei den Fretting Experimenten, Aluminiumoxid Keramikkugeln eingesetzt. Diese wurden über einen belasteten Hebel von unten an die Ringproben angepresst. Die Hebel wurden mit 25, 50, 75 und 100 N belastet. Der Prüfstand wird fotografisch in Bild 5.5 gezeigt.



**Bild 5.5:** Fotos des Gleitverschleißprüfstandes für Ringe

Die Auswertung erfolgte über eine volumetrische Methode. Von den Verschleißmarken wurden Linienscans mit dem Laserprofilometer UB 16 (UBM Messtechnik GmbH, Ettlingen, Deutschland) angefertigt. Aus deren Auswertung erhielt man die Querschnittsfläche  $A$  der Verschleißspur. Daraus wurde nach Gleichung (5.9) das Verschleißvolumen  $\Delta V$  errechnet. Als Näherung wurde davon ausgegangen, dass der Umfang  $U$  über der ganzen Tiefe der Verschleißmarke konstant ist. Der Fehler war bei einer maximalen Tiefe der Verschleißmarken von 200  $\mu\text{m}$  vernachlässigbar. Die spezifische Verschleißrate berechnete sich dann nach Gleichung (5.10), basierend auf der Belastung  $F$  und dem Gesamtverschleißweg  $s$  aus Gleichung (5.7).

$$\Delta V = A \times U \quad (5.9)$$

$$\dot{w}_s = \frac{\Delta V}{F \times s} \quad (5.10)$$

## 5.5 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

### 5.5.1 Schlagzähigkeitsexperimente nach Charpy

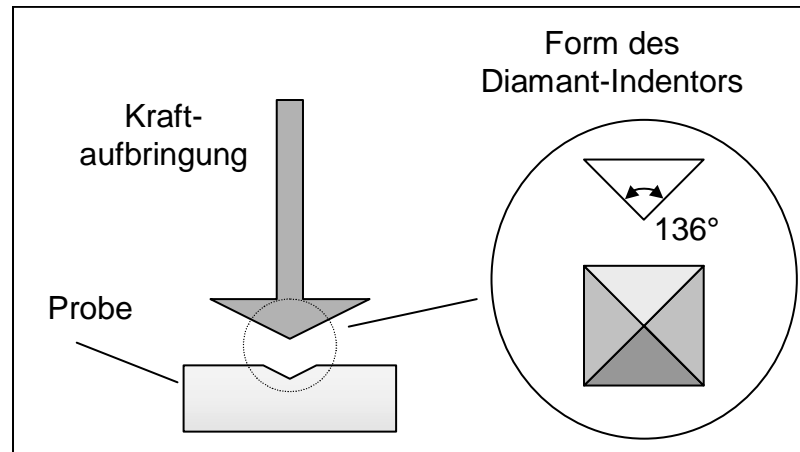
Der Schlagbiegeversuch dient zur Ermittlung des Verhaltens von Probekörpern bei definierter Schlagbiegebeanspruchung und zur Beurteilung der Sprödigkeit oder der Zähigkeit. Zur Ermittlung der Schlagzähigkeit wird beim Schlagbiegeversuch eine Probe, deren beide Enden an Widerlagern anliegen, mit einem Schlag zerbrochen. In diesem Fall wurde die Charpy Methode angewendet, und die aufgewendete Schlagarbeit wurde gemessen. Die Versuche fanden in Anlehnung an ISO 179/1eU [118] statt. Es wurde das Messsystem Ceast Mk4 (Firma Ceast, Turin, Italien) verwendet. Die Probekörper wurden aus ungradierten Platten herausgesägt. Die Länge der Probekörper betrug 80 mm, die Dicke in Schlagrichtung  $d = 10$  mm und die Höhe senkrecht dazu  $h = 4$  mm. Der Abstand der Widerlager lag bei 60 mm. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Hammer besaß eine Schlagenergie von 15 J. Es wurden für jedes Material mindestens zehn Proben zerschlagen und die Werte der Zähigkeit anschließend gemittelt. Die Schlagzähigkeit  $a_n$  ist die vom ungekerbten Probekörper verbrauchte Schlagarbeit  $A_N$ , bezogen auf den Querschnitt (berechnet aus Höhe  $h$  und Breite  $b$ ) des Probekörpers vor dem Versuch. Sie berechnet sich nach Gleichung (5.11).

$$a_n = \frac{A_N}{h \times b} \quad (5.11)$$

### 5.5.2 Mikrohärte Messungen

Die Mikrohärtemessungen sind eine wichtige Prüfmethode zur Untersuchung der Mikrostruktur von Verbundwerkstoffen [80]. Die Mikrohärte wurde lokal an gradierten und isotropen Probekörpern gemessen, die parallel zur Zentrifugalkraft gesägt und anschließend geschliffen und poliert wurden. Die Untersuchungen wurden an einem Shimadzu DUH 202 (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Deutschland) durchgeführt. Das Prüfprinzip ist in Bild 5.6 skizziert. Die Prüfungen fanden in Anlehnung an DIN

50359-1 statt [119]. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von jeweils mindestens zehn Messungen.



**Bild 5.6:** Prinzip der Mikrohärteprüfung

Der Diamant-Indentor wurde mit einer definierten Belastungsgeschwindigkeit in die Probe bis zum Erreichen einer festgelegten maximalen Kraft eingedrückt. Die maximale Kraft wurde für eine kurze Zeit gehalten. Danach erfolgte eine definierte Entlastung der Probe. Die Aufzeichnung der Verformung der Probe erfolgte parallel zur Messung. Aus diesen Daten wurde die Ultramikrohärte bestimmt, die sowohl plastische als auch elastische Deformation berücksichtigt. Nach der Messung verblieb ein quadratischer Eindruck auf der Probenoberfläche, der die plastische Deformation darstellte. Mittels einer lichtmikroskopischen Methode wurde die Länge  $d$  der Diagonalen des Eindrucks ausgemessen. Unter Berücksichtigung der Maximalkraft  $P$  wurde nach Gleichung (5.12) die Vickers-Härte  $HV$  errechnet [120].

$$HV = \frac{1,854 \times P}{d^2} \quad (5.12)$$

Um einen integralen Wert für die Härte des Materials zu erhalten, wurde die maximale, bei diesem Gerät mögliche, Kraft von 2 N gewählt. Dadurch erhielt man einen großen Eindruck, der mehrere Partikel und Matrix beinhaltete. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug 70 mN/s, und die Verweildauer bei maximaler Kraft war 6 s.

### 5.5.3 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Ein wichtiges Verfahren zur Ermittlung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren ist die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA). Bei der hier verwendeten Methode wurde die Temperatur linear erhöht, während die anderen Prüfparameter wie Frequenz und Amplitude konstant blieben. Man spricht von einem Temperatur-Scan. Die Messungen fanden in Anlehnung an die einschlägigen Normen statt [121, 122]. Hierbei versetzte man die Probe in eine erzwungene periodische Schwingung und belastete die Probe zusätzlich mit einer konstanten Kraft. Über die Kraft und die Verformung ermittelte man Speicher- und Verlustmodul. Ein Eplexor 150 N (GABO-Qualimeter, Ahlden, Deutschland) diente zur Durchführung der Versuche. Die statische Probenbelastung erfolgte mit einer Traverse im oberen Teil des Geräts mit einer Kraft von 10 N. Im unteren Teil der Maschine war ein Verformungsgeber für die Aufbringung der periodischen Kraft installiert. Die Frequenz der periodischen Kraft betrug 10 Hz bei einer Amplitude von 5 N. Es wurden senkrecht zur Zentrifugalkraft aus den zylindrischen Probekörpern gesägte Scheiben als Probekörper verwendet. Der Rand der Scheiben war abgeschliffen, um Platten mit einer Breite von 10 mm und einer Dicke von 1 mm zu erhalten. Die Prüfung erfolgte im Dreipunkt-Biege-Modus. Die Auflagebreite betrug 16 mm. Die Temperatur durchlief während der Messung das Intervall von 20 °C bis 300 °C bei einer Heizrate von 1 K/min. Der komplexe dynamische Biegemodul  $E^*$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  wurden alle 3 K aus den Messdaten ermittelt und mit einem Computer aufgezeichnet. Als Biegemodul  $|E^*|$  gab man den absoluten Betrag des komplexen Biegemoduls  $E^*$  an.  $\delta$  beschreibt den Phasenwinkel zwischen Kraft und Deformation der Probe.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Füllstoffverteilung in Abhängigkeit der Zentrifugationsparameter

#### 6.1.1 Zylindrische Probekörper basierend auf dem Harzsystem A

Zum generellen Verständnis der Partikelbewegung während der Zentrifugation wurden Untersuchungen mit dem Harzsystem A durchgeführt, welches ein kontinuierliches Aushärteverhalten bei Raumtemperatur aufwies (siehe 6.2). Als Füllstoff wurden kurze Kohlenstofffasern mit einem Füllgehalt von 15 Volumenprozent eingesetzt. Die zur Untersuchung der Füllstoffverteilung im Gradientenwerkstoff variierten Parameter waren die Viskosität der Harzmischung während der Zentrifugation und die Zentrifugationsdrehzahl. Während die Drehzahl  $\omega$  frei wählbar war, wurde die Viskosität  $\eta$  der Proben durch eine unterschiedliche Wahl der Zentrifugationsverzögerung realisiert (siehe Bild 4.5). Die Zentrifugation dauerte 10 Minuten.

Es wurden Proben mit einer Verzögerung von 30 und 60 Minuten bei unterschiedlichen Drehzahlen hergestellt. Die rheologischen Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Bei den Viskositäten handelte es sich um die Werte für die Mischungen aus Harz, Härter, BYK A 530 und Fasern. Die Viskosität des reinen Harzsystems A lag deutlich niedriger. Das Harz begann nach der Zugabe des Härters langsam zu reagieren, woraus eine Zunahme der Viskosität resultierte. Dadurch erhöhte sich die Viskosität der Mischungen etwa um das Drei- bis Vierfache. Die Unterschiede der Viskositäten innerhalb der Spalten resultierten hauptsächlich aus Temperaturschwankungen [123].

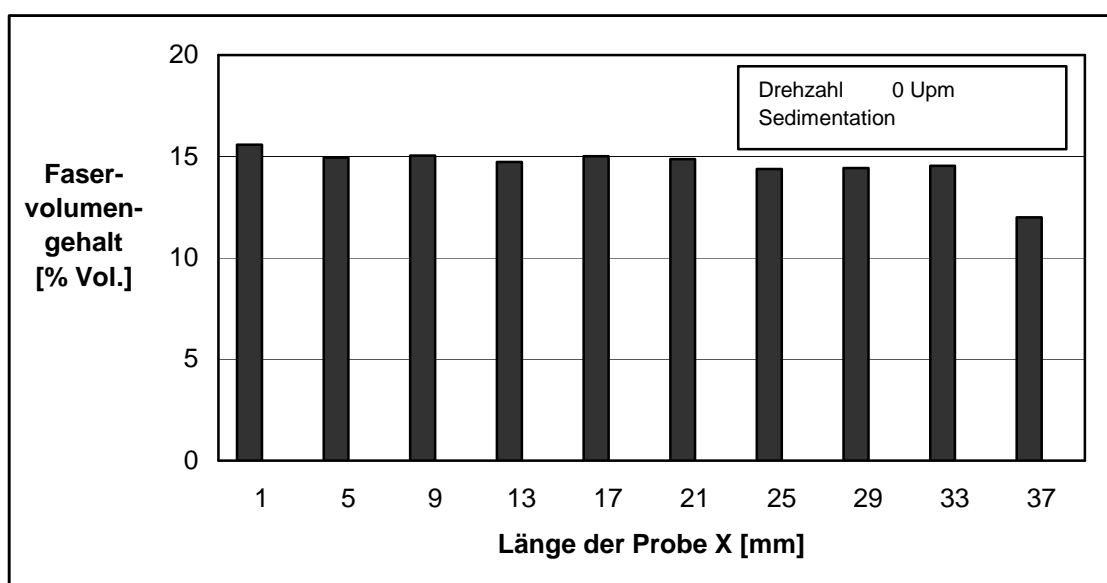
**Tabelle 6.1:** Eigenschaften der Harzmischungen

Drehzahl $\omega$ [Upm]	Viskosität nach 30 min $\eta$ [Pa s]	Viskosität nach 60 min $\eta$ [Pa s]
Sedimentation	4,8	22,3
1000	7,0	27,1
2000	5,6	16,4
3000	6,4	26,2
4000	6,2	21,8



Die Verteilung der Füllstoffe über die Länge X der Probe ist jeweils für die beiden Zentrifugationsverzögerungen bei einer Zentrifugationsdrehzahl in den Bildern 6.1 für Sedimentation, in 6.2 für 1000 Upm, in 6.4 für 2000 Upm, in 6.5 für 3000 Upm und in 6.6 für 4000 Upm dargestellt. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Füllstoffverteilung einer Probe mit einer Verzögerung von 30 Minuten und einer Drehzahl von 1000 Upm zeigt Bild 6.3.

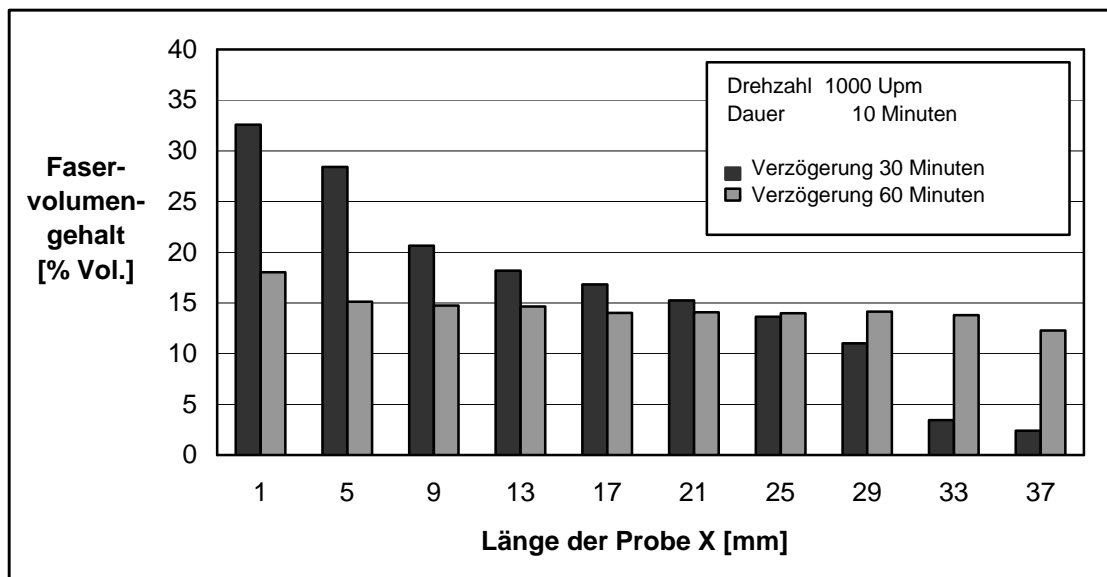
Die sedimentierte Probe wurde ohne Zentrifugation ausgehärtet. Sie wurde jedoch vor dem Abgießen 30 Minuten gerührt. So konnte sicher gestellt werden, dass die Probe zum Beginn des Sedimentationsprozesses eine vergleichbare Viskosität wie die zentrifugierten Proben mit gleicher Verzögerung aufwies. Andernfalls wäre eine starke Verfälschung der Ergebnisse durch die geringe Viskosität des Harzes direkt nach dem Mischen zu erwarten gewesen. Der Füllstoffanteil war über die Länge X der Probe fast konstant. Die Sedimentation hatte bei dem Harzsystem A mit kurzen Kohlenstofffasern keinen signifikanten Einfluss auf die Füllstoffverteilung.



**Bild 6.1:** Füllstoffverteilung über die Länge X der Probe bei Sedimentation

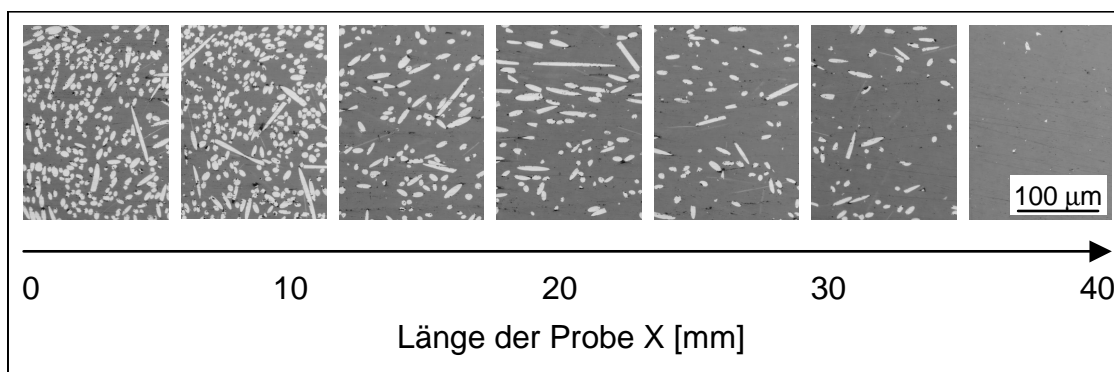
Die Füllstoffverteilung bei einer Drehzahl von 1000 Upm (Bild 6.2) zeigte einen deutlichen Einfluss der Harzviskosität. Bei einer Verzögerung von 30 Minuten wurde ein linearer Anstieg des Füllstoffgehalts über die Länge der Probe beobachtet. Bei der Probe mit der höheren Viskosität zeigte sich dagegen fast keine Faserbewegung, im

Vergleich mit der sedimentierten Probe war jedoch ein geringer Unterschied im maximalen Füllgrad sichtbar.

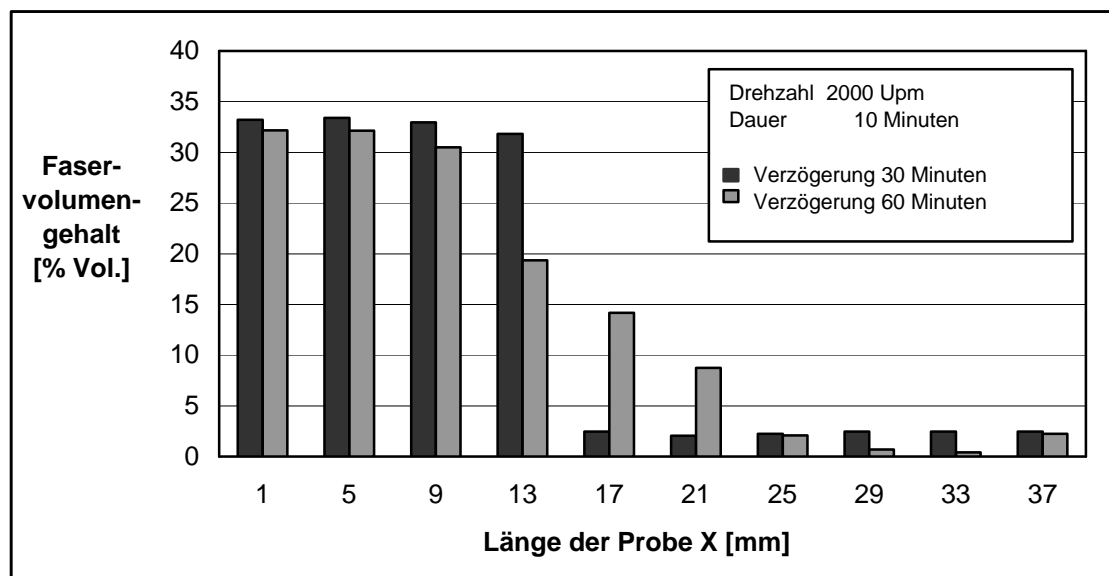


**Bild 6.2:** Füllstoffverteilung über die Länge X der Probe bei 1000 Upm

Die Füllstoffverteilung nach einer Zentrifugation bei 1000 Upm und der kurzen Zentrifugationsverzögerung wurde, wie in Bild 6.3 gezeigt, mikroskopisch untersucht. Auch hier war die kontinuierliche Abnahme des Füllstoffgehalts vom unteren Bereich der Probe ( $X = 0$  mm) zum oberen Teil ( $X = 40$  mm) deutlich sichtbar.

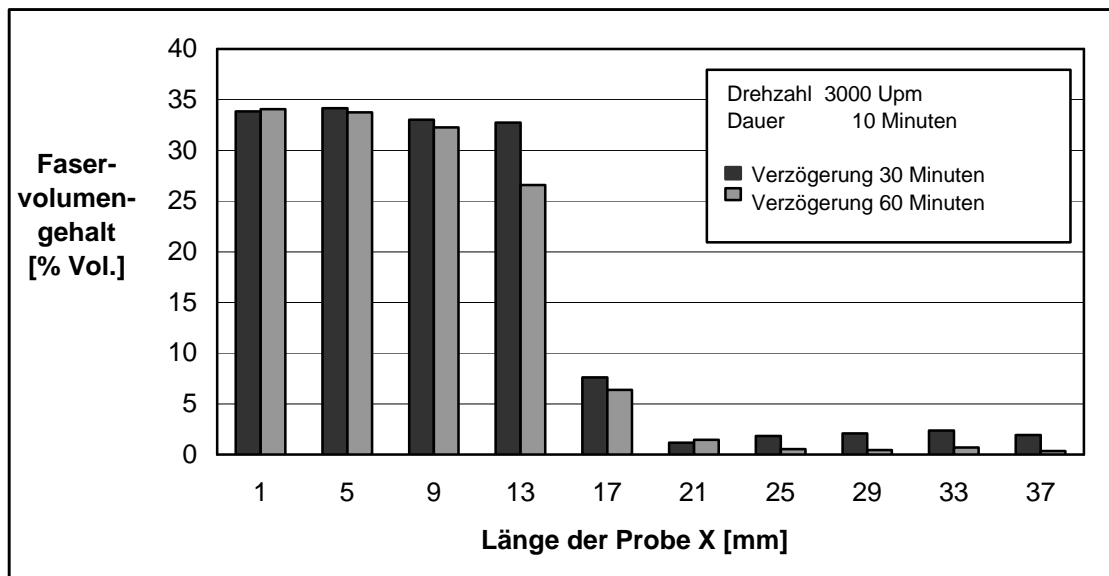


**Bild 6.3:** Lichtmikroskopie der Probe mit einer Drehzahl von 1000 Upm und einer Zentrifugationsverzögerung von 30 Minuten



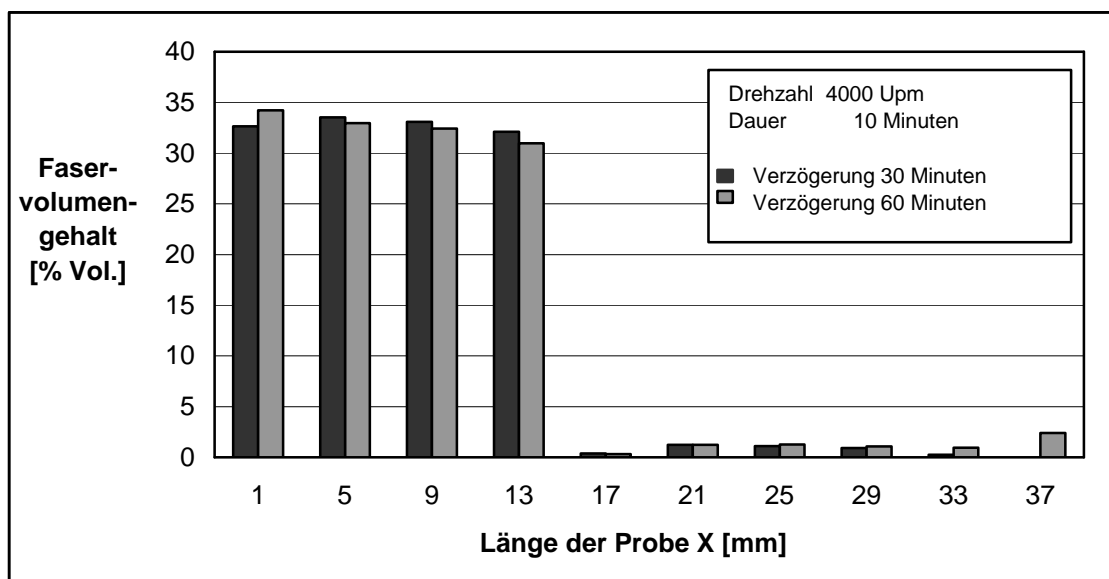
**Bild 6.4:** Füllstoffverteilung über die Länge X der Probe bei 2000 Upm

Bei einer Drehzahl von 2000 Upm zeigte sich erneut ein deutlicher Unterschied zwischen den Proben mit unterschiedlicher Zentrifugationsverzögerung, d. h. Viskosität. Während sich bei der höheren Viskosität ein kontinuierlicher Gradient einstellte, war bei der niedrigeren Viskosität bereits eine Zweiteilung der Probe zu beobachten. Im unteren Bereich bildete sich eine Zone mit maximal dicht gepackten Fasern. Der Fasergehalt betrug hier etwa 34 Volumenprozent. Der maximale Füllgrad innerhalb der einzelnen Proben erhöhte sich nur bis zu einer bestimmten Drehzahl (hier 2000 Upm). Bei der Zentrifugation mit höheren Drehzahlen wurde keine weitere Erhöhung des Füllgrades mehr gefunden. Er hängt also nicht nur von der Drehzahl während der Zentrifugation ab, sondern vor allem von der Geometrie der Füllstoffe. Der Einfluss von Aspektverhältnis und Oberflächenbeschaffenheit der Füllstoffe auf den maximalen Füllgehalt wird im Rahmen der Untersuchungen mit dem Harzsystem B noch genauer beleuchtet. Die Füllstoffverteilung bei der höheren Viskosität war bereits sehr vielversprechend. Im unteren (d. h. bei einem rotationssymmetrischen Bauteil äußeren) Bereich der Probe fand man eine maximal gefüllte Schicht. Diese kann als Nuttschicht für eine tribologische Anwendung dienen. Darauf folgte ein Bereich mit kontinuierlich abnehmendem Füllgehalt. Im oberen (d. h. bei Rotationssymmetrie inneren) Bereich schloss die Probe mit einer minimal gefüllten Schicht ab. Dadurch ließe sich eine zähe Anbindung an ein Substrat realisieren.



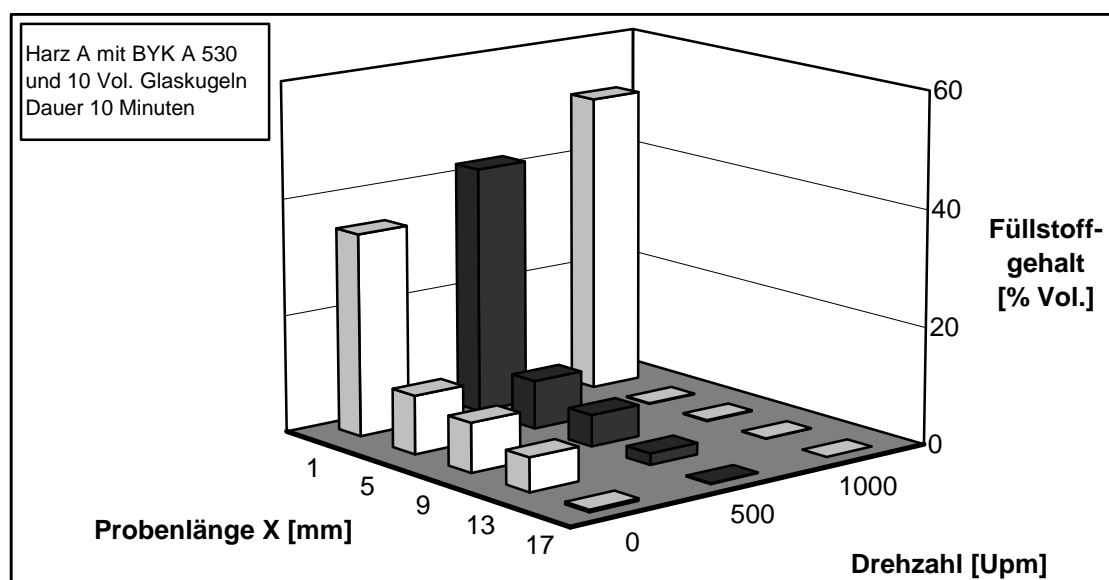
**Bild 6.5:** Füllstoffverteilung über die Länge X der Probe bei 3000 Upm

Die Füllstoffverteilungen bei 3000 und 4000 Upm unterschieden sich nur minimal. Während bei 3000 Upm, besonders bei einer Verzögerung von 60 Minuten, noch ein schmaler, gradierter Bereich auszumachen war, fand man bei 4000 Upm in beiden Fällen eine klare Trennung in einen unteren, maximal gefüllten Teil der Probe und einen oberen Reinhartzbereich.



**Bild 6.6:** Füllstoffverteilung über die Länge X der Probe bei 4000 Upm

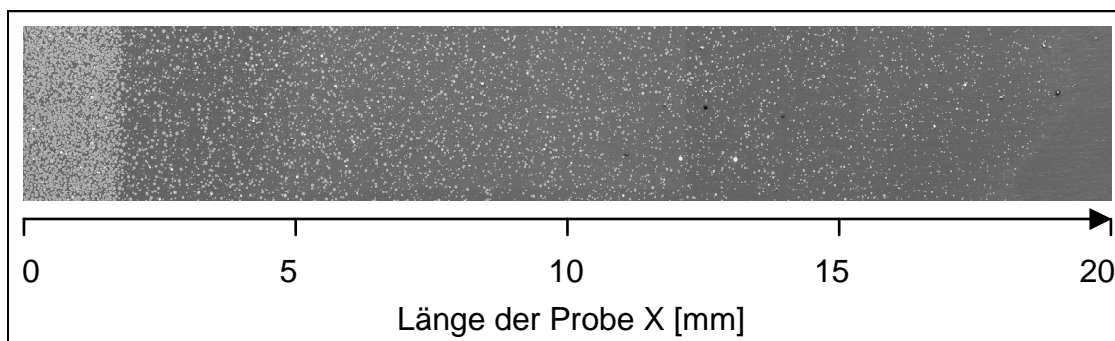
Als Basis für die Erstellung eines Modells der Partikelbewegung wurden Zentrifugationsexperimente mit Glaskugeln in Harz A durchgeführt. Der Volumenanteil der Glaskugeln betrug 10 Prozent. Die Drehzahl wurde in Schritten von 500 Upm von 0 Upm (Sedimentation) bis zu 1000 Upm erhöht. Als Zentrifugationsdauer wurden 10 Minuten gewählt. Aufgrund des großen Durchmessers (vgl. Gleichung (2.7)) der Glaskugeln (40 - 70  $\mu\text{m}$ ) stellte sich bereits bei 1000 Upm die Teilung der Probe in einen maximal gefüllten und einen füllstofffreien Teil ein, so dass höhere Drehzahlen nicht betrachtet wurden. Die Füllstoffverteilungen sind in Bild 6.7 zusammengefasst. Die Zentrifugationsverzögerung wurde bei 30 Minuten konstant gehalten.



**Bild 6.7:** Füllstoffverteilungen von Proben mit 10 Volumenprozent Glaskugeln

Bereits bei der sedimentierten Probe wurde ein stark ausgebildeter Gradient festgestellt. Die stärker als bei den Kohlenstofffasern ausgeprägte Sedimentation war sowohl auf die höhere Dichte, als auch auf den größeren Durchmesser der Kugeln im Vergleich mit den Kohlenstofffasern zurückzuführen. Beide Unterschiede führen zu einer schnelleren Bewegung der Glaskugeln im Vergleich zu den Kohlenstofffasern bei der Sedimentation bzw. Zentrifugation. Bei einer Drehzahl von 500 Upm ergab sich, nach einem hoch gefüllten unteren Bereich der Probe, eine kontinuierliche Abnahme des Füllstoffgehalts über die Länge der Probe. Die Mikroskopie einer solchen Probe ist in Bild 6.8 dargestellt. Bei einer Drehzahl von 1000 Upm sammelten sich

alle Füllstoffe in einer sehr dicht gepackten Schicht am Boden der Probe. Der maximale Füllgehalt lag hier mit 51 Volumenprozent deutlich höher als bei den Kohlenstofffasern. Der obere Teil bestand aus reinem Harz.

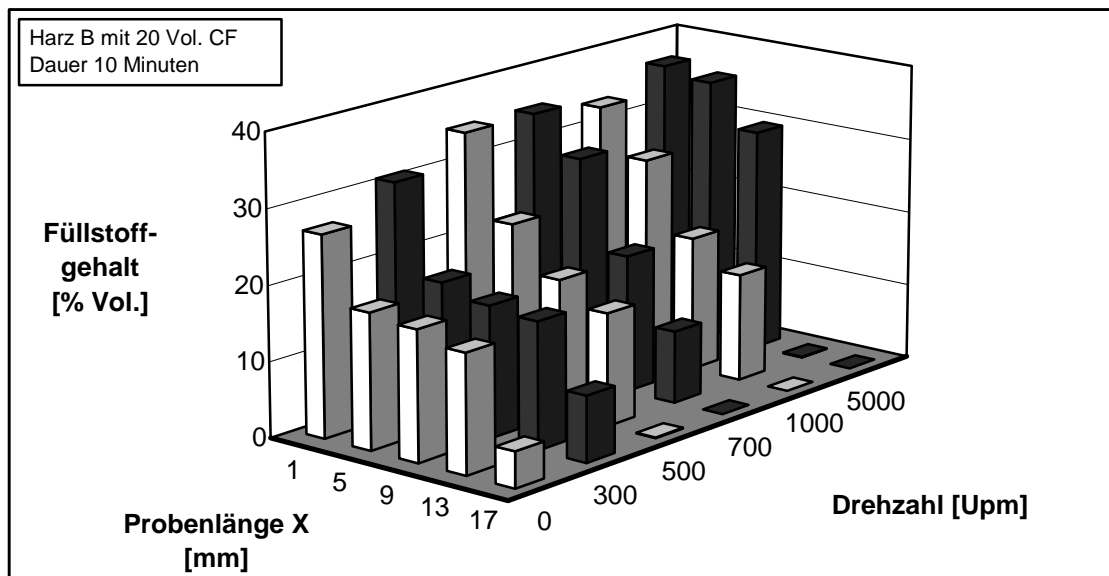


**Bild 6.8:** Mikroskopie der glaskugelgefüllten Probe mit einer Drehzahl von 500 Upm

### 6.1.2 Zylindrische Probekörper basierend auf dem Harzsystem B

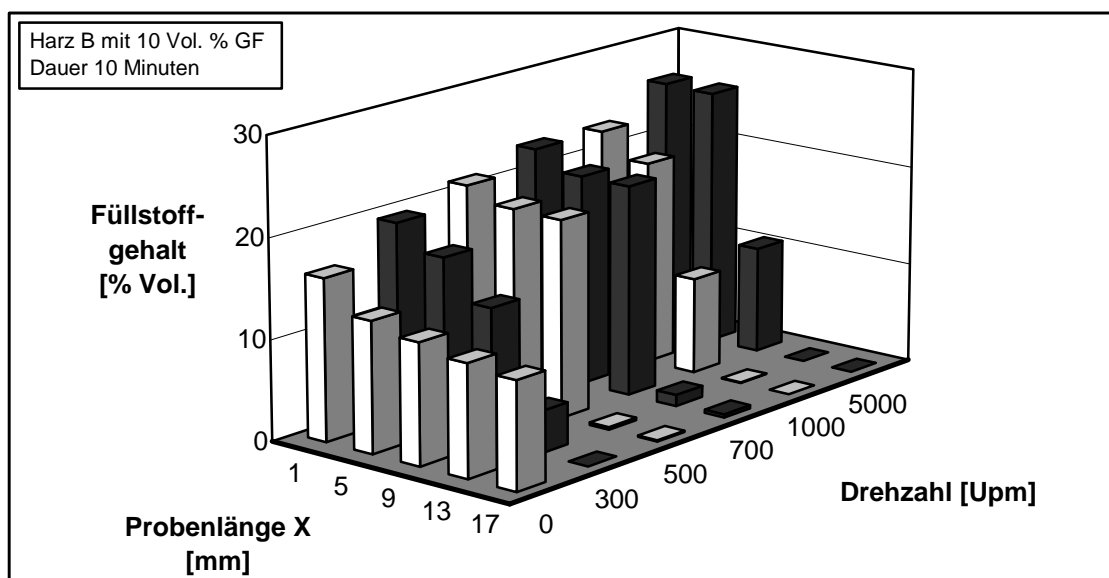
Mit dem Harzsystem B als Matrix wurden der Einfluss der Drehzahl und der Füllstoffeigenschaften, wie Dichte und Geometrie, auf die Füllstoffverteilung untersucht. Für unterschiedliche Füllstoffe wurden jeweils zylindrische Proben mit 10, 15 oder 20 Volumenprozent Füllgehalt hergestellt und bei unterschiedlichen Drehzahlen für jeweils 10 Minuten zentrifugiert. Die Viskosität der Proben vor der Zentrifugation wurde im Gegensatz zu 6.1.1 nicht zusätzlich durch Verzögerung erhöht, die Verarbeitungsbedingte Verzögerung betrug 30 Minuten. Dadurch besaß das Harz B während der Zentrifugation eine niedrigere Viskosität als Harz A (siehe 6.2).

Die Variation der Füllstoffverteilungen in Abhängigkeit von der Drehzahl für Proben mit 20 Volumenprozent Kohlenstofffasern ist in Bild 6.9 dargestellt. Es zeigte sich hier ein stärkerer Einfluss der Sedimentation als beim Harz A. Dies war auf die geringere Viskosität des Harzes B bei der Sedimentation zurückzuführen. Mit zunehmender Drehzahl wuchs der maximale Füllgehalt der Proben an. Es wurden im Harz B, bei Einsatz der gleichen Fasern, mit etwa 36 Volumenprozent geringfügig höhere Werte für den maximalen Füllgehalt gefunden als beim Harz A. Auch dies war auf die geringere Viskosität des Harzes B während der Zentrifugation zurückzuführen. Die linearen Füllstoffverteilungen wurden für das Harz B somit auch schon bei geringeren Drehzahlen (700 bis 1000 Upm) als beim Harz A (1000 bzw. 2000 Upm) gefunden.



**Bild 6.9:** Füllstoffverteilungen von Proben mit 20 Volumenprozent Kohlenstofffasern

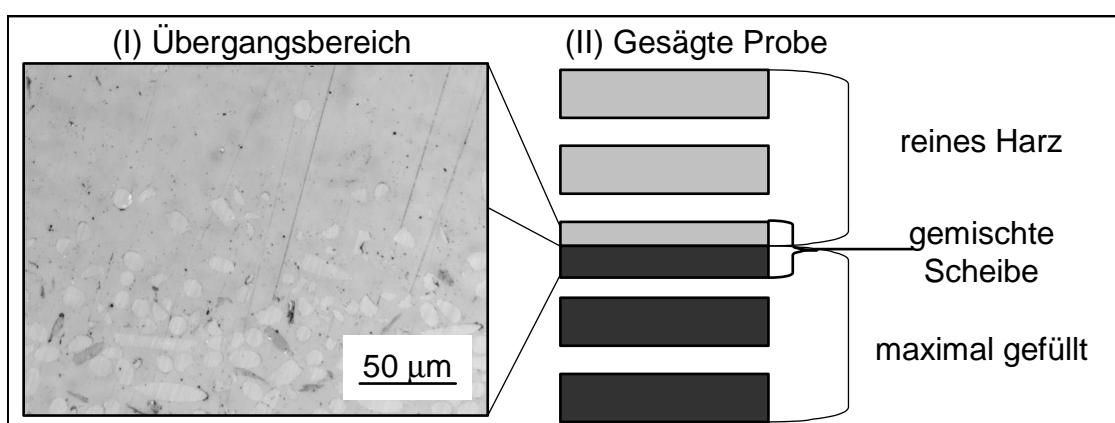
Die Füllstoffverteilung von zehn Volumenprozent Glasfasern über der Probenlänge ist in Bild 6.10 in Abhängigkeit der Drehzahl dargestellt. Das Aspektverhältnis der Glasfasern lag zwischen 15 und 20. Es war damit deutlich größer als bei den Kohlenstofffasern mit einem Aspektverhältnis von weniger als zehn.



**Bild 6.10:** Füllstoffverteilungen von Proben mit zehn Volumenprozent Glasfasern

Der maximale Füllstoffgehalt lag für die Glasfasern mit 26 Volumenprozent deutlich niedriger als bei den Kohlenstofffasern mit 36 Volumenprozent. Es hat sich im Rahmen der Untersuchungen bei faserartigen Füllstoffen eine starke Abhängigkeit des maximalen Füllgehalts vom Aspektverhältnis gezeigt. Der Einfluss der Sedimentation auf den Fasergehaltsgradienten war relativ gering. Die Glasfasern bewegten sich während der Zentrifugation aber schneller als die Kohlenstofffasern. So wurde eine lineare Verteilung bereits bei 300 Upm erreicht. Ab 500 Upm zeigte sich eine Teilung der Probe in einen unteren faserreichen Teil und einen oberen Reinharzbereich. Die schnellere Bewegung der Glasfasern resultiert aus deren höherer Dichte.

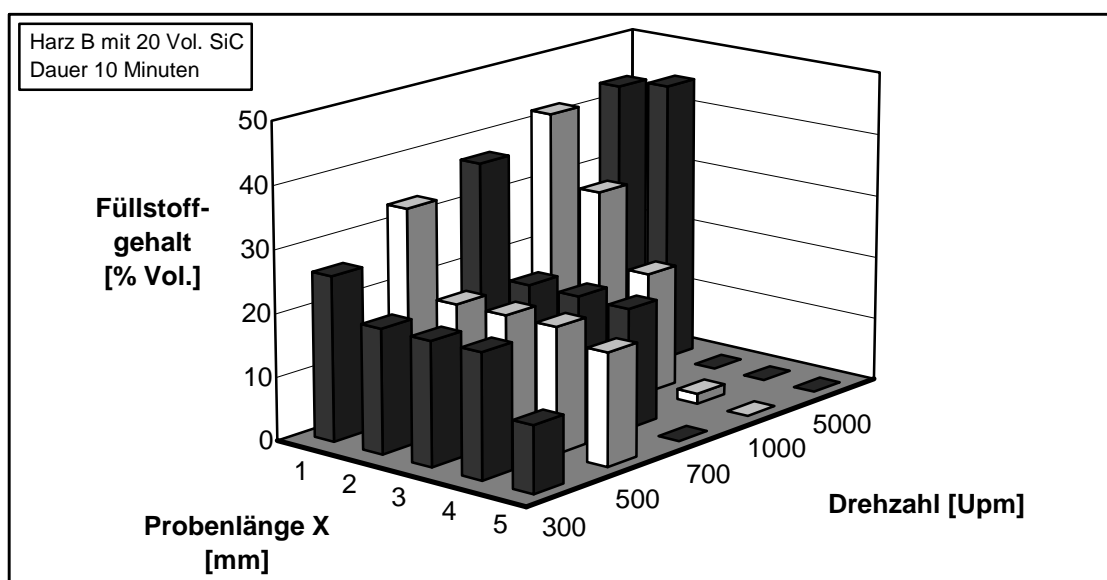
Bei den Proben, die mit 1000 bzw. 5000 Upm zentrifugiert wurden, ergaben die Dichtemessungen in der Mitte der Probe einen Bereich mit einem Füllgehalt von etwa 10 Volumenprozent. Mikroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass in diesem Bereich kein kontinuierlicher Füllgehaltsanstieg existierte. Der Übergang zwischen Reinharz und maximal gefüllten Bereich war scharf. Dies wird in Bild 6.11 (I) lichtmikroskopisch gezeigt. Beim Sägen der Proben in Scheiben von festgelegter Dicke kam es dazu, dass eine Scheibe zum Teil aus reinem Harz bestand, während der andere Teil der Scheibe maximal gefüllt war, wie in Bild 6.11 (II) dargestellt. Bei der Dichtemessung konnte jedoch nur der durchschnittliche Füllgrad einer Scheibe ermittelt werden. Wegen der begrenzten Auflösung der Füllstoffverteilung durch Dichtemessungen wurden die Verteilungen zusätzlich mikroskopisch untersucht.



**Bild 6.11:** Übergangsbereich zwischen Reinharzzone und maximal gefüllter Zone

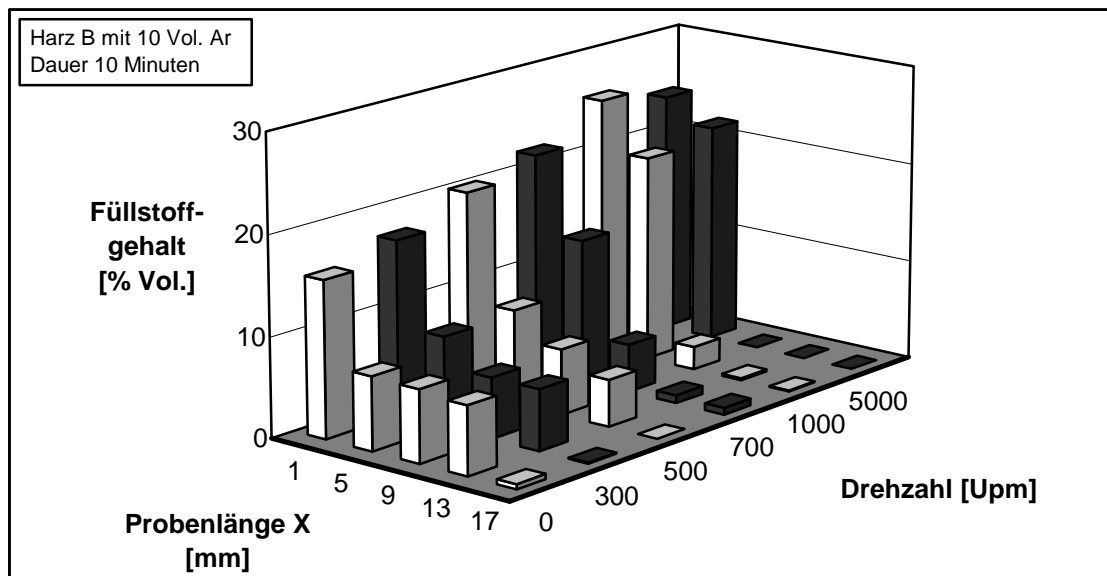


Neben Fasern als Füllstoffen wurden auch Partikel untersucht. Diese besaßen keine ausgeprägte geometrische Vorzugsrichtung, also ein Aspektverhältnis von etwa eins. Die Füllstoffverteilungen über die Probenlänge in Abhängigkeit von der Zentrifugationsdrehzahl ist für Siliziumcarbid in Bild 6.12 dargestellt. Die Proben enthielten 20 Volumenprozent SiC. Die Partikel bewegten sich im Vergleich zu den Fasern relativ langsam. So hat bei einer Drehzahl von 300 Upm fast keine Partikelbewegung stattgefunden. Ein linearer Gradient stellt sich bei 2000 Upm ein. Die Zerteilung der Probe in einen Reinharz- und einen maximal gefüllten Bereich erfolgt erst bei 5000 Upm. Der maximale Füllgehalt war mit etwa 46 Volumenprozent deutlich höher als bei den fasergefüllten Proben, aber etwas niedriger als bei den kugelgefüllten Proben.



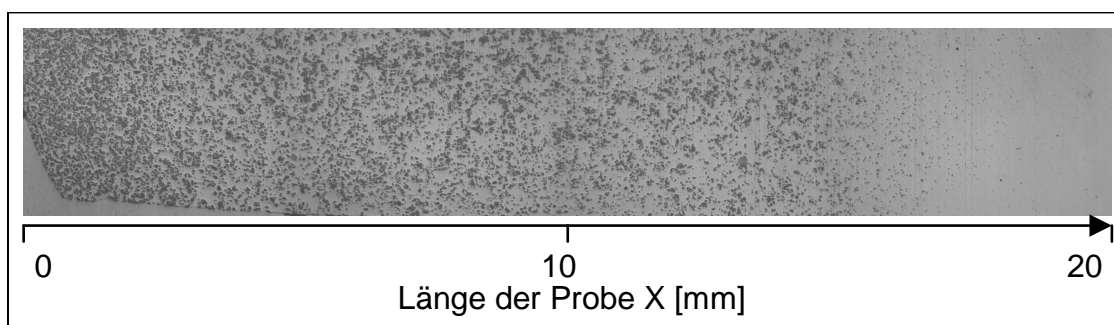
**Bild 6.12:** Füllstoffverteilungen von Proben mit 20 Volumenprozent SiC

Aramid ist für tribologische Anwendungen ein wichtiger Füllstoff, weswegen das Potenzial von gradierten Aramidverstärkungen untersucht wurde. Zwei Serien mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten wurden zentrifugiert. Die Füllstoffverteilungen der ersten Serie sind in Bild 6.13 für 10 Volumenprozent Aramid Partikel für eine Zentrifugationsdauer von 10 Minuten dargestellt.



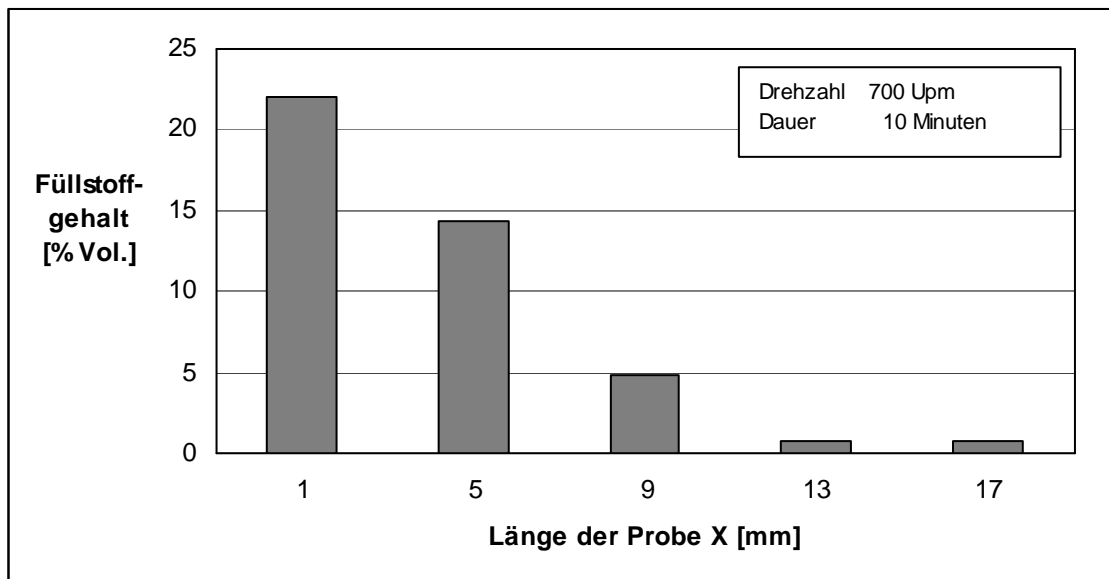
**Bild 6.13:** Füllstoffverteilungen von Proben mit 10 Volumenprozent Aramid

Bei 10 Volumenprozent finden sich bei 500 bzw. 700 Upm kontinuierliche Füllstoffverteilungen, die von einem unteren, fast maximal gefüllten Bereich ohne Sprünge im Füllgehalt, in einen Reinharzbereich im oberen Teil der Probe übergehen. Mikroskopisch ist die Probe mit einer Drehzahl von 700 Upm in Bild 6.14 dargestellt.



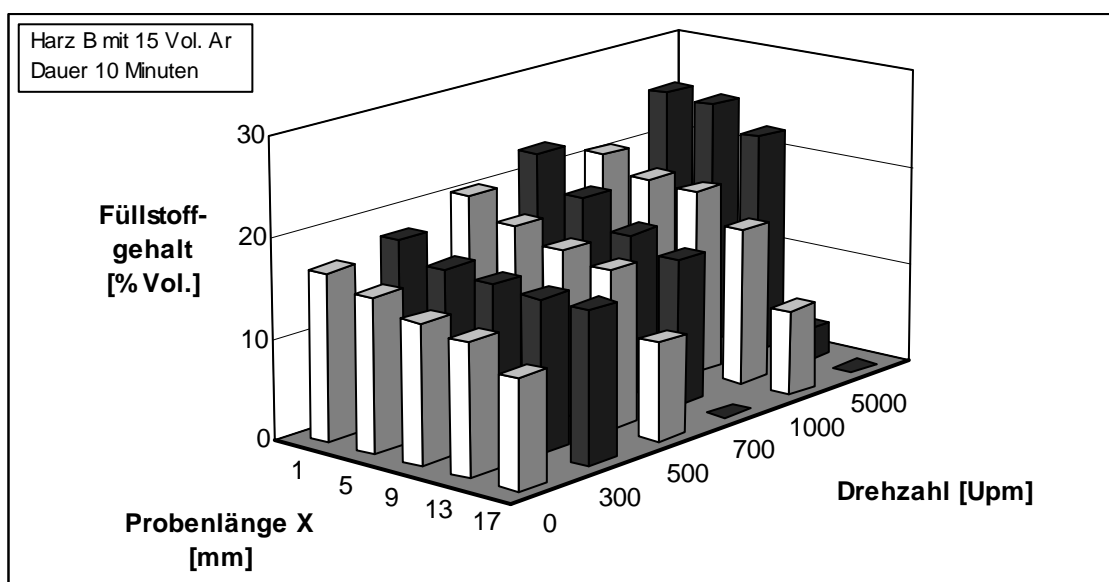
**Bild 6.14:** Mikroskopie einer Aramid-gefüllten Probe (Drehzahl 700 Upm)

Zum Vergleich der Füllstoffverteilung aus der Dichtebestimmung mit der Mikroskopie ist die entsprechende Verteilung in Bild 6.15 dargestellt. Aus der guten Übereinstimmung ließ sich folgern, dass sich die begrenzte Auflösung der Dichtemessungen (Bild 6.11) nur bei starken Veränderungen des Füllgehalts bemerkbar machte, jedoch bei kontinuierlichen Füllstoffverteilungen, wie in diesem Beispiel, keine Rolle spielte.



**Bild 6.15:** Füllstoffverteilung einer Aramid-gefüllten Probe (Drehzahl 700 Upm)

Die Verteilung des Aramid für einen Füllgehalt von 15 Volumenprozent ist in Bild 6.16 dargestellt. Die lokale Viskosität, welche die Partikelgeschwindigkeit während der Zentrifugation maßgeblich mitbestimmt, war hier durch den höheren Füllgehalt bereits deutlich höher als bei einem Aramidgehalt von 10 Volumenprozent.



**Bild 6.16:** Füllstoffverteilungen von Proben mit 15 Volumenprozent Aramid

Durch die höhere lokale Anfangsviskosität hinderten sich die einzelnen Partikel schon zu Beginn der Zentrifugation stärker in ihrer Bewegung und wanderten dadurch entsprechend langsamer. Dies lässt sich daran erkennen, dass der maximale Füllgehalt bei den Proben mit 10 Volumenprozent Aramid bereits bei 1000 Upm erreicht wird, bei den Proben mit 15 Volumenprozent jedoch erst bei 5000 Upm.

Der maximale Füllgehalt war bei beiden Aramid-gefüllten Serien mit etwa 25 Volumenprozent deutlich niedriger, als dies für Aramid Partikel erwartet wurde. Dies war auf die komplexe Oberflächenstruktur der Partikel zurückzuführen. Im Gegensatz zu den SiC Partikeln konnten sich die Aramid Partikel ineinander verhaken und sich gegenseitig an einer weiteren Bewegung hindern. Außerdem werden die Unebenheiten und Löcher (siehe Bild 4.3) auf der Oberfläche mit Harz ausgefüllt, so dass um einen Partikel eine Harzzone entsteht, in die keine weiteren Partikel eindringen können. Dieses Phänomen wird im folgenden als Kovolumen bezeichnet und im Rahmen des Modells der Zentrifugation genauer betrachtet.

Der maximal erreichbare Füllgrad nimmt also mit zunehmender Abweichung der Füllstoffgeometrie von der Kugelform ab. Dies gilt sowohl für Fasern mit steigendem Aspektverhältnis als auch für Partikel mit zunehmender Oberflächenkomplexität.

Um höhere Füllgrade zu erreichen, wurden Proben mit einer Korngrößenverteilung, die der Fullerkurve [124] folgen, hergestellt. Die Fullerkurve (6.1) beschreibt das Mischungsverhältnis von Partikeln unterschiedlicher Größe, um damit eine möglichst hohe Füllichte zu erreichen. Sie wird in der Bauindustrie zur Erreichung hoher Schüttdichten von Kies-Sand-Gemischen eingesetzt. Der Anteil  $A$  einer Korngröße berechnet sich nach Gleichung (6.1) aus dem Durchmesser  $d$  der Partikelsorte und dem Durchmesser  $D$  der größten Partikelsorte. Der Partikeldurchmesser sollte sich zwischen zwei Partikelsorten jeweils um den Faktor zwei unterscheiden.

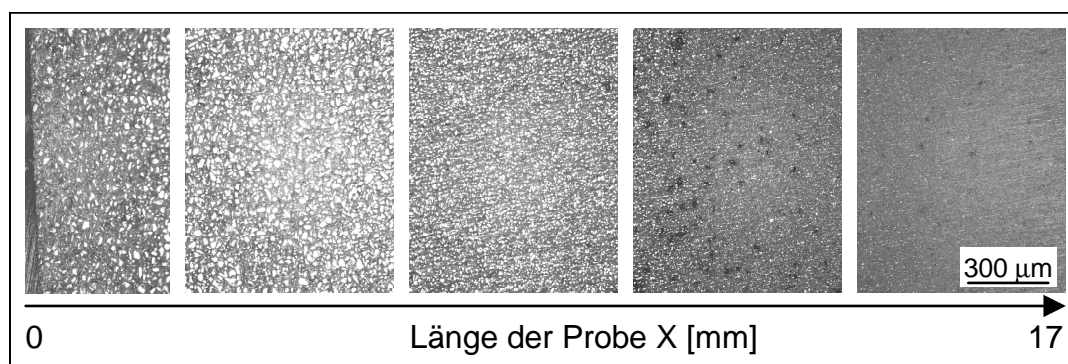
$$A = 100 \times \sqrt{\frac{d}{D}} \quad (6.1)$$

Es wurden Proben mit einer entsprechenden Korngrößenverteilung hergestellt, wobei vier Partikelfractionen verwendet wurden. Anhand dieser Formel ergab sich das in Tabelle 6.2 dargestellte Mischungsverhältnis für die SiC Partikel. Der prozentuale Anteil ergibt sich aus der Normierung der Fuller Anteile.

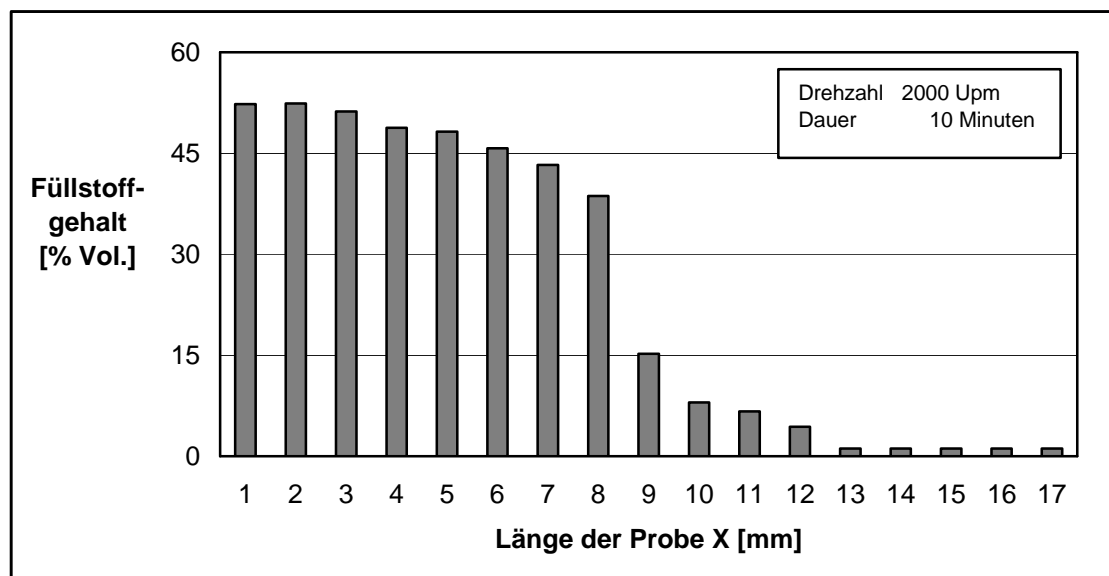
**Tabelle 6.2:** Mischungsverhältnis der SiC Partikel nach Fuller

Typ	Mittlerer Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil Fuller	Anteil [%]
F360	21,6	100,0	37,4
F500	12,3	75,5	28,2
F800	6,3	54,0	20,2
F1200	3,1	37,9	14,2

Siliziumcarbid mit dieser Partikelgrößenkombination wurde mit einem Gesamtvolumenanteil von 25 Prozent in das Harzsystem B eingemischt. Die resultierende Mischung wurde 10 Minuten bei 2000 Upm zentrifugiert. Lichtmikroskopisch ist die Füllstoffverteilung in der Probe in Bild 6.17 dargestellt.

**Bild 6.17:** Füllstoffgradient einer Probe mit unterschiedlich großen SiC Partikeln

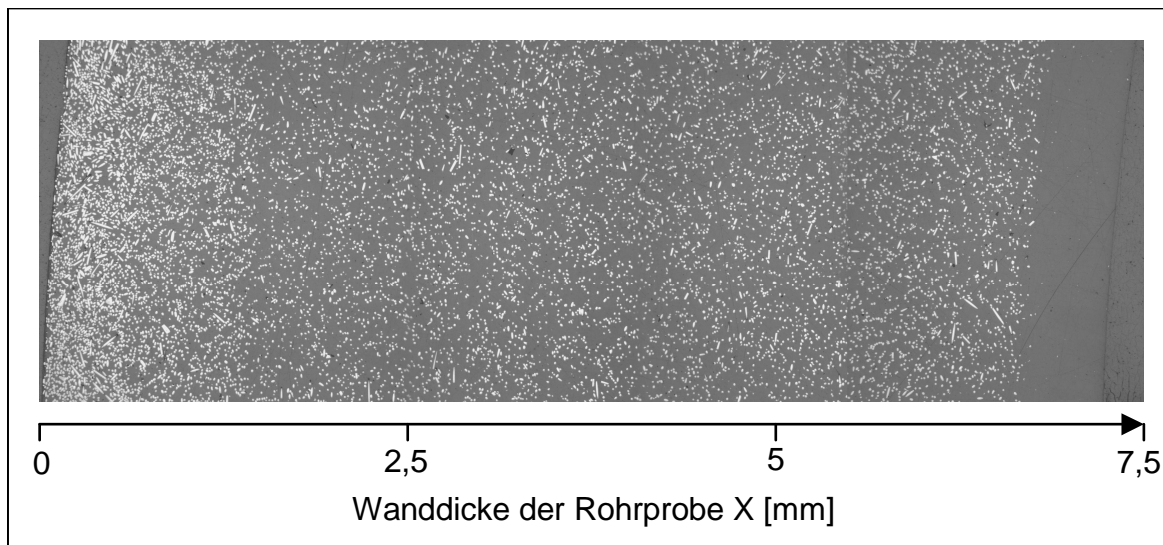
Bei der Mikroskopie zeigte sich hier eine starke Trennung der Partikel unterschiedlicher Größe. Die Geschwindigkeit der Partikel während der Zentrifugation nimmt quadratisch mit dem Partikeldurchmesser zu. Die größten Partikel bewegten sich also fast 50 mal so schnell wie die kleinsten. Es kam deswegen nicht zu der angestrebten Einlagerung der kleinen Partikel in die Harzbereiche zwischen den großen Partikeln. Der maximale Füllgehalt betrug hier etwa 52 Volumenprozent. Dies bedeutet nur eine geringfügige Erhöhung gegenüber dem für einen einzelnen SiC Partikeltyp erreichten, maximalen Füllgrad von etwa 46 Volumenprozent. Die Füllstoffverteilung des SiC über die Länge der Probe ist in Bild 6.18 dargestellt.



**Bild 6.18:** Füllstoffverteilung einer Probe mit unterschiedlich großen SiC Partikeln

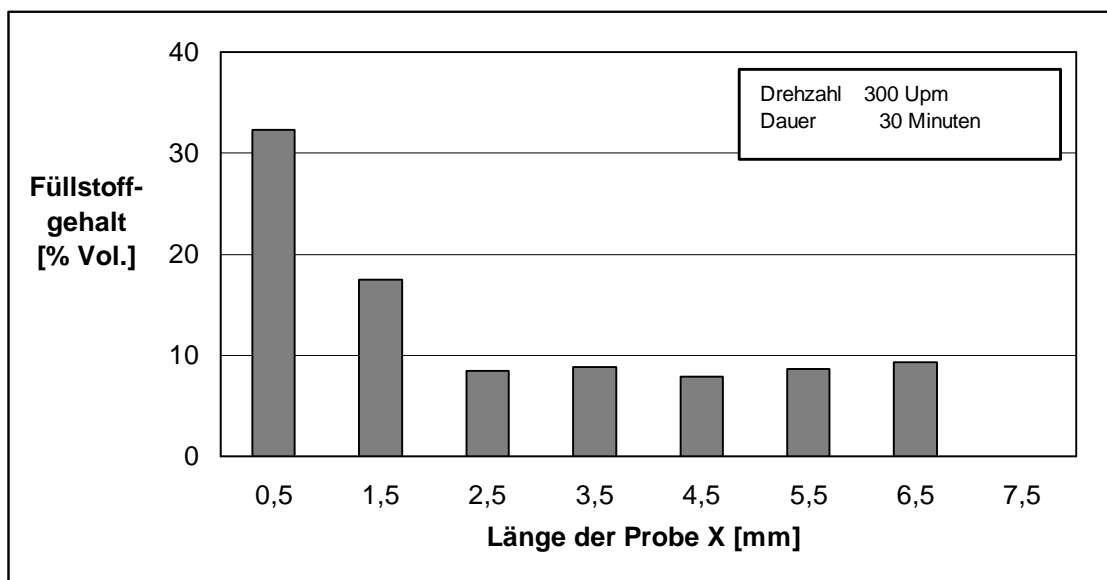
### 6.1.3 Spezielle Probengeometrien basierend auf dem Harzsystem C

Basierend auf den Ergebnissen der Zentrifugation von zylindrischen Probekörpern wurden mit dem unter 4.2.4 beschriebenen Zentrifugationswerkzeug ringförmige Probekörper hergestellt. Es wurden jeweils 15 Volumenprozent der Füllstoffe im Harzsystem C verwendet. Der Abstand von der Drehachse zu dem zentrifugierten Material bestimmte die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel während der Zentrifugation. Da der Abstand bei dem Rohrwerkzeug deutlich kleiner war als in der Zentrifuge, wurde die Zentrifugationsdauer von 10 auf 30 Minuten erhöht. Neben un-zentrifugierten Proben wurden mit allen Füllstoffen gradierte Rohre mit Drehzahlen von 300 Upm und 1000 Upm auf einer Drehbank hergestellt. In Bild 6.19 wird mikroskopisch die Füllstoffverteilung der Kohlenstofffasern nach der Zentrifugation mit 300 Upm dargestellt. Die äußerste, 0,5 mm dicke Schicht des Rohrs war mit 32 Volumenprozent hoch gefüllt. Darauf folgte eine Übergangszone mit einer Dicke von ungefähr 1 mm, in welcher der Füllgehalt kontinuierlich bis auf knapp 10 Volumenprozent abfiel. Dieser Füllgehalt setzte sich nach innen fast über die gesamte restliche Wanddicke fort. Lediglich die innerste Schicht mit einer Dicke von ca. 1 mm bestand aus reinem Harz.



**Bild 6.19:** Mikroskopie der Kohlenstofffaserverteilung in einem zentrifugierten Rohr

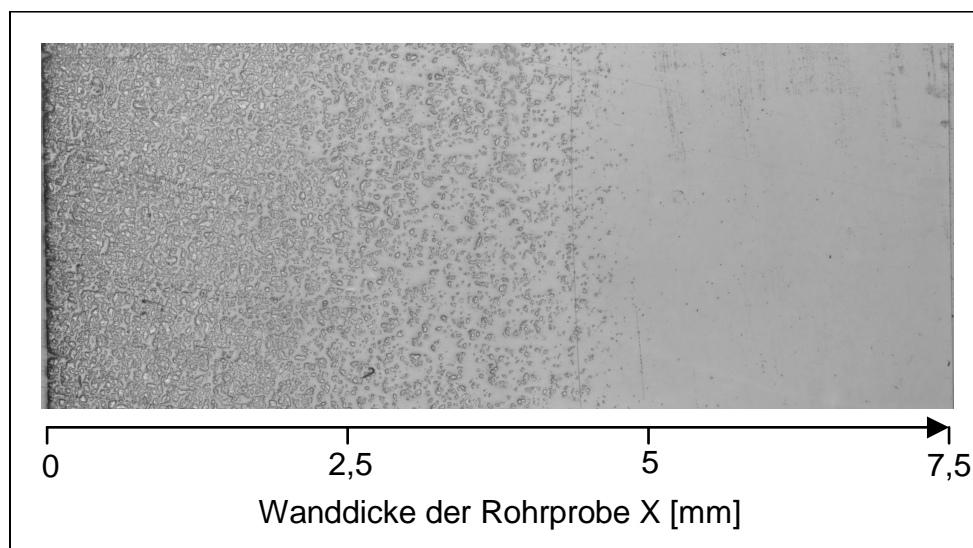
Die Verteilung über die Wanddicke dieses Rings wurde mit der digitalen Bildverarbeitung bestimmt. Die Verteilung ist in Bild 6.20 dargestellt. Die äußere Schicht war maximal gefüllt, darauf folgte eine kontinuierliche Abnahme des Füllgehalts bis hin zu einer innersten Schicht aus reinem Harz.



**Bild 6.20:** Füllstoffverteilung von Kohlenstofffasern nach der Zentrifugation mit 300 Upm über die Wanddicke

Mikroskopische Untersuchungen aller Rohre zeigten, dass sich für alle Füllstoffe bei einer Drehzahl von 300 Upm ein Gradient in der Füllstoffverteilung einstellte. Der maximale Füllstoffgehalt konnte für die meisten Füllstoffe jedoch erst bei einer Drehzahl von 1000 Upm erreicht werden.

Als Beispiel für eine Füllstoffverteilung in einem Rohr, der mit 1000 Upm zentrifugiert wurde, zeigt Bild 6.21 die Füllstoffverteilung eines mit 15 Volumenprozent gefüllten Rings. Die Zentrifugationsdauer betrug 30 Minuten. Der äußere, etwa 2 mm dicke Bereich des Rings war hoch gefüllt, darauf folgte eine 3 mm breite Übergangszone. Die inneren 2,5 mm des Rings bestanden aus reinem Harz.

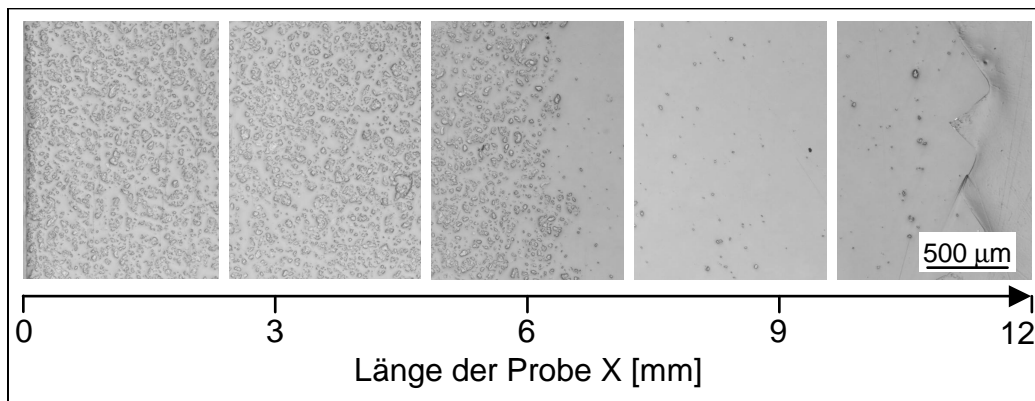


**Bild 6.21:** Aramidverteilung in einem bei 1000 Upm zentrifugierten Rohr

Die tatsächliche Füllstoffverteilung konnte jedoch mit keiner der beiden konventionellen Methoden zur Bestimmung des Füllstoffgehalts bestimmt werden. Für die Dichtemessung können keine Kreissegmente verwendet werden, da man hier immer mehrere Füllstoffbereiche in einer Scheibe vereinigen würde, was zu falschen Ergebnissen führt. Auch die Auswertung über die digitale Bildanalyse liefert keine zuverlässigen Aussagen, da die Grautöne der Matrix auch in den Partikeln vorkommen und somit keine klare Zuordnung möglich war.

Im Rahmen der Arbeit konnte jedoch eine alternative Methode zur Bestimmung der Füllstoffverteilung von aramidgefüllten Epoxidharzen entwickelt werden. Sie basiert auf Mikrohärtemessungen und wird in Kapitel 7.2.2 behandelt.

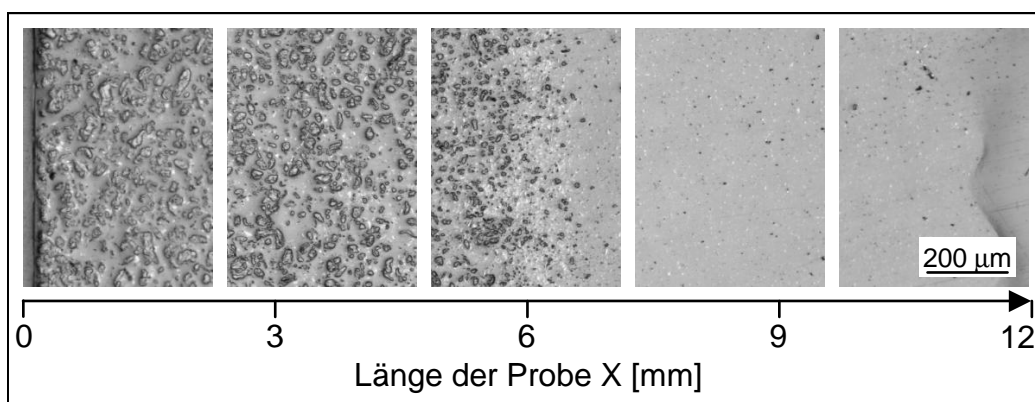




**Bild 6.22:** Lichtmikroskopie einer mit Aramid-gefüllten Laufrolle

Als Demonstratorbauteile wurden Laufrollen mit 15 Volumenprozent Aramid, bzw. mit 10 % Aramid und 5 % Graphit zentrifugiert. Da, wie bei den Rohren, auch hier der Abstand zur Drehachse geringer war als bei den Zylinderproben, die in der Zentrifuge hergestellt wurden, betrug die Zentrifugationsdauer 30 Minuten bei 1000 Upm.

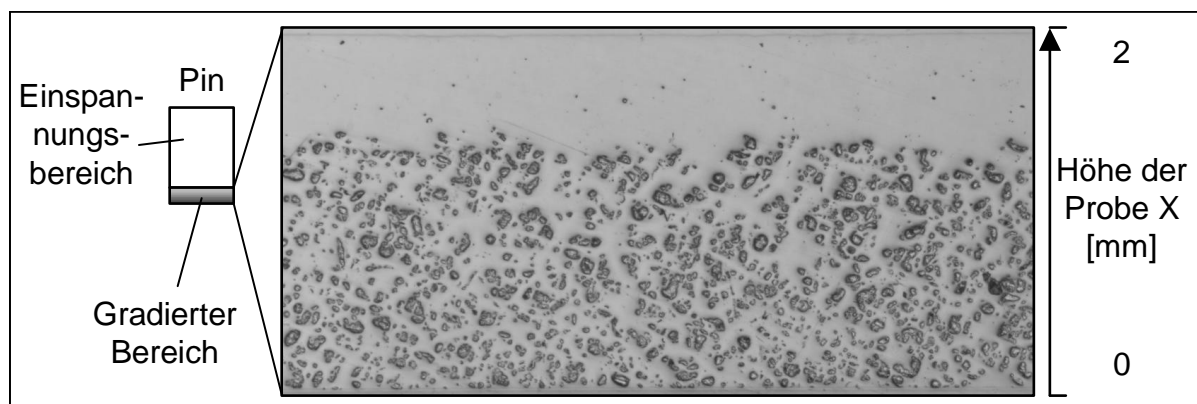
In Bild 6.22 ist die Füllstoffverteilung der Aramid-gefüllten Rolle, in Bild 6.23 die der Aramid und Graphit-gefüllten Rolle mikroskopisch dargestellt. Bei beiden Rollen zeigte sich eine vergleichbare Verteilung des Aramid mit einem hochgefüllten äußeren Bereich, einer schmalen Überganszone bei  $X = 6$  mm und einer partikelfreien Anbindung an den Kern der Rolle. Der deutlich geringere Durchmesser der Graphitpartikel konnte durch deren höhere Dichte nicht kompensiert werden. Die Graphitpartikel bewegten sich deutlich langsamer als die Aramid Partikel und sammelten sich dadurch in der äußersten Zone mit geringem Aramidgehalt ( $X = 6$  mm) an.



**Bild 6.23:** Lichtmikroskopie einer mit Aramid und Graphit-gefüllten Laufrolle

Es gelangten aber auch Graphitpartikel bis in die äußersten Bereiche der Laufrolle, so dass ein trockenschmierender Einfluss der Graphitpartikel im tribologischen Einsatz möglich wäre. Da auch hier, wie bereits bei den Ringen, die herkömmlichen Methoden zur Füllstoffgehaltsbestimmung nicht angewendet werden konnten, wurde die Füllstoffverteilung der Aramid Rolle analog zum Aramid Ring mit der in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Mikrohärtemethode bestimmt.

Zur Bestimmung der Gleitverschleißeigenschaften im hochgefüllten Teil der gradierten Zone wurden spezielle Verschleißpins hergestellt, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben. Die Füllstoffverteilung im 2 mm dicken gradierten Bereich eines solchen Pins ist in Bild 6.24 dargestellt. Man findet auch hier den Verlauf von einem hohen Füllgrad im unteren Bereich über eine Übergangszone zu einem Reinharzbereich. Wegen der geringen Dicke des gradierten Bereiches konnten aus diesen Proben keine Scheiben zur Bestimmung der Füllgehaltbestimmung gesägt werden, auch für die Bestimmung der Füllstoffverteilung mittels der Ultramikrohärte war die Dicke der gradierten Schicht mit 2 mm zu gering.

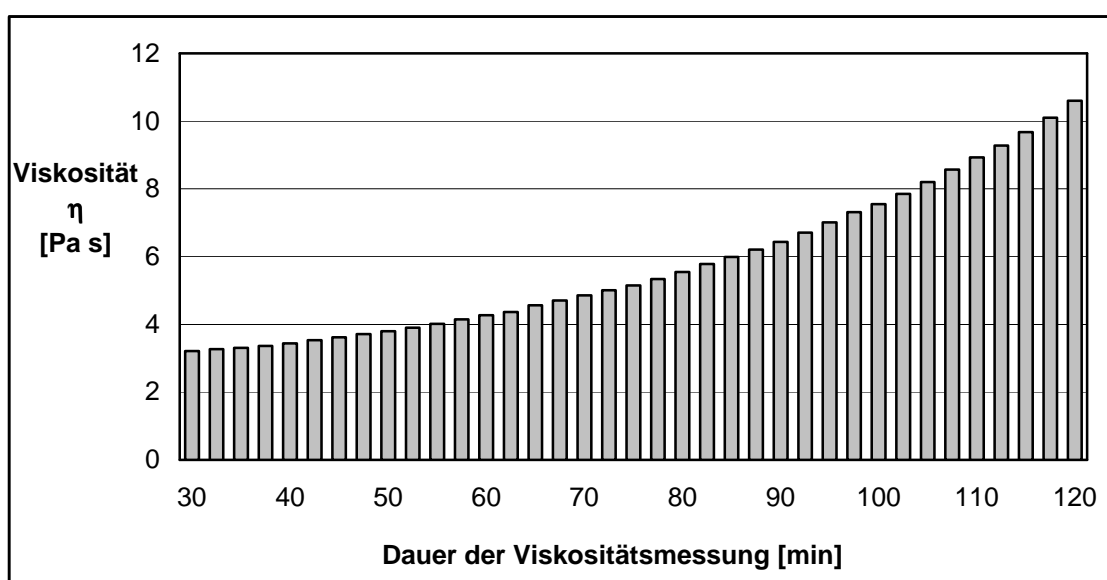


**Bild 6.24:** Mikroskopie des Verschleißpins

## 6.2 Rheologie während des Aushärtens

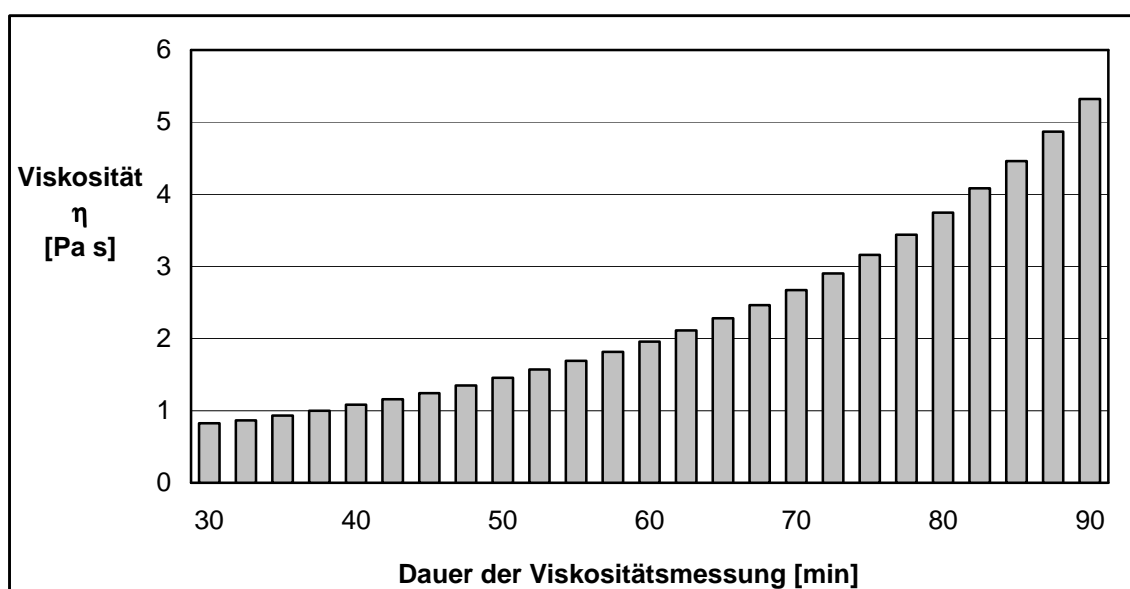
Die Viskosität der Harze während der Zentrifugation war ein sehr wichtiger Einflussfaktor auf die Füllstoffverteilungen, die aus der Zentrifugation resultierten. Des Weiteren war die Viskosität der gefüllten Harze in Abhängigkeit des Füllgrades von zentraler Bedeutung für die Simulation der Partikelbewegung. Um diese beiden Phänomene zu untersuchen, wurde eine Reihe von rheologischen Messungen durchgeführt, von denen hier einige beispielhaft dargestellt werden.

Zunächst wurden die reinen Harze zur Bestimmung des Aushärteverhaltens untersucht. Die Aushärtekurve des Harzsystems A bei Raumtemperatur wird in Bild 6.25 gezeigt. Die Viskosität stieg während der gesamten Messung kontinuierlich an. Die Messwerte ließen einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Dauer des Gelierungsprozesses erwarten, da die Zunahme der Viskosität von einem Messpunkt zum nächsten im Verlauf der Messung deutlich anstieg [75]. Es gab keine Reduzierung der Viskosität durch eine starke Exothermie der Reaktion, wie sie auch beobachtet wurde [125]. Im Vergleich zu den Werten in Tabelle 6.1, in der die Viskositäten von Kohlenstofffaser-gefüllten Harzen betrachtet wurden, lagen die Werte der Viskosität hier niedriger, da das Harz hier ungefüllt war.



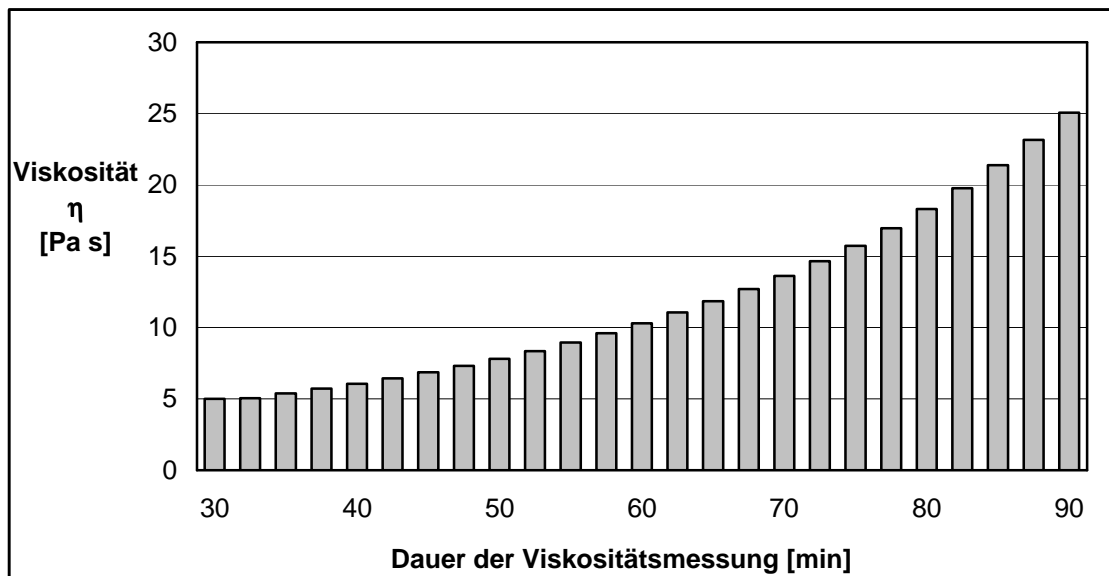
**Bild 6.25:** Viskositätsänderung des Harzsystems A während des Gelierens

Der Anstieg der Viskosität des reinen Harz B während des Gelierungsprozesses ist in Bild 6.26 dargestellt. Die Temperatur wurde während der Messung bei 70 °C konstant gehalten. Wie bereits in Kapitel 6.1.2 erwähnt, war die Viskosität des reinen Harzes B während der Verarbeitung bei 70 °C niedriger als die des reinen Harz A. Auch bei dem Harzsystem B stieg die Viskosität während des Aushärtens kontinuierlich an. Die Viskositätserhöhung fand jedoch deutlich schneller statt als beim Harz A. Die Vermutung eines exponentiellen Zusammenhangs (vgl. Gleichung (2.3)) zwischen Viskosität und Gelierungsdauer wurde durch den schnelleren Anstieg der Viskosität bei dieser Messreihe noch bestätigt.



**Bild 6.26:** Viskositätsänderung des reinen Harzsystems B während des Gelierens

Zur Untersuchung des Anstiegs der Viskosität in Abhängigkeit des Füllgrades wurden rheologische Untersuchungen von Harz-Härter-Füllstoffsystemen durchgeführt. Beispielhaft stellt Bild 6.27 die Gelierungskurve des Harzsystems B mit 20 Volumenprozent Glaskugeln als Füllstoff dar. Ein wichtiger Ansatz für die Viskositätserhöhung durch Füllstoffgehaltserhöhung, die Brinkman Gleichung (2.4), gilt streng genommen nur für den Viskositätszuwachs von Kugeln als Füllstoffen. Deswegen wurden für die ersten Untersuchungen sphärische Füllstoffe gewählt.



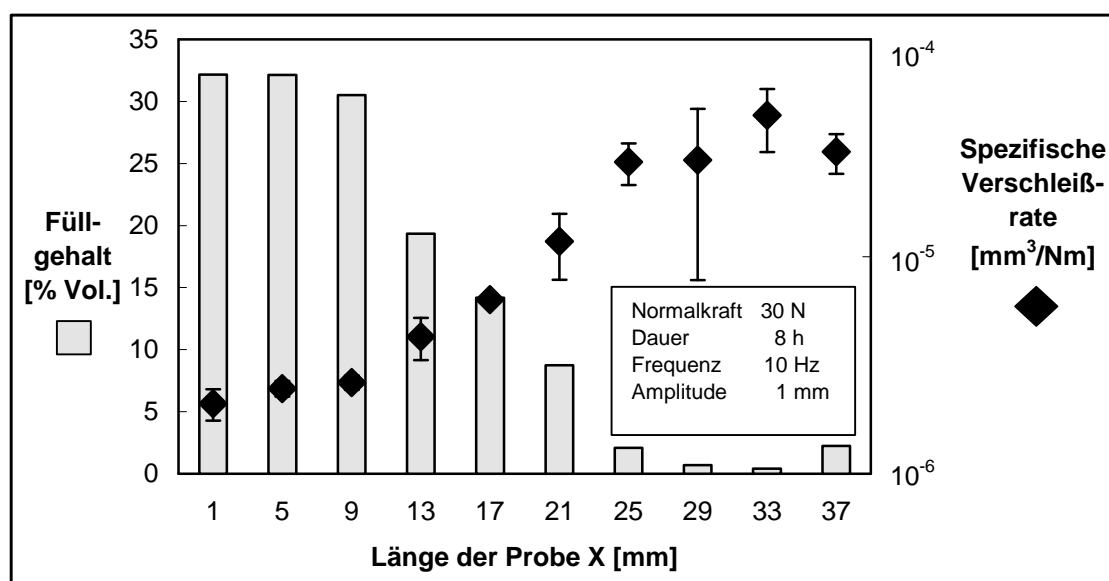
**Bild 6.27:** Viskositätsänderung des Harzsystems B mit 20 Volumenprozent Glaskugeln während des Gelierens

Die Viskosität lag wegen der Füllstoffe nach 30 Minuten mit etwa 5 Pa s höher als die des reinen Harz B. Auch hier wurde wieder ein kontinuierlicher Anstieg der Viskosität mit der Zeit beobachtet. Die Geschwindigkeit der Aushärtung war ähnlich wie bereits beim reinen Harz B. In beiden Fällen stieg die Viskosität während der Messung etwa um einen Faktor fünf an. Die Füllstoffe hatten also einen Einfluss auf den Absolutwert der Viskosität, während die Dynamik des Aushärtens nahezu unverändert blieb, wie in Abschnitt 7.1.1 gezeigt wird.

## 6.3 Verschleißuntersuchungen

### 6.3.1 Schwingverschleiß nach dem Fretting-Prinzip

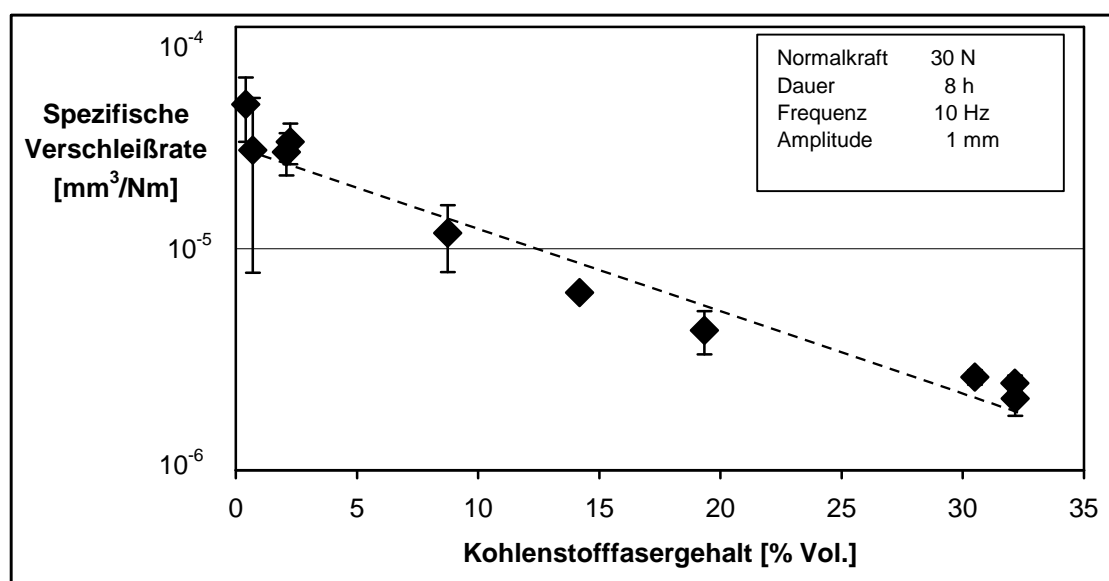
An den in 6.1.1 beschriebenen mit Kohlenstofffasern-gefüllten Proben, mit dem Harzsystem A als Matrix, wurden Schwingverschleißmessungen nach dem Fretting Prinzip durchgeführt. Dazu wurden die gradierten Basisproben in Scheiben gesägt, so dass direkt die jeweiligen lokalen Verschleißeigenschaften untersucht werden konnten. Auf jeder Probenscheibe wurden drei Messungen durchgeführt. Die Gegenkörper ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramikkugeln) wurden mit einer Normalkraft von 30 N auf die Oberfläche der Probe gepresst und oszillierten dort für 8 h mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 1 mm. Die spezifischen Schwingverschleißraten sind in Bild 6.28 logarithmisch über die Länge X der Probe zusammen mit dem Füllgehalt aufgetragen. Es handelte sich hier um eine Probe, die bei 2000 Upm nach einer Gelierzeit von 60 Minuten zentrifugiert wurde.



**Bild 6.28:** Lokale Schwingverschleißrate und Füllgehalt über die Länge X einer gradierten Probe mit Kohlenstoffaserverstärkung

Deutlich erkennbar ist die Abnahme der lokalen Verschleißraten mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Die äußere, verschleißbelastete Oberfläche des gradierten Verbun-

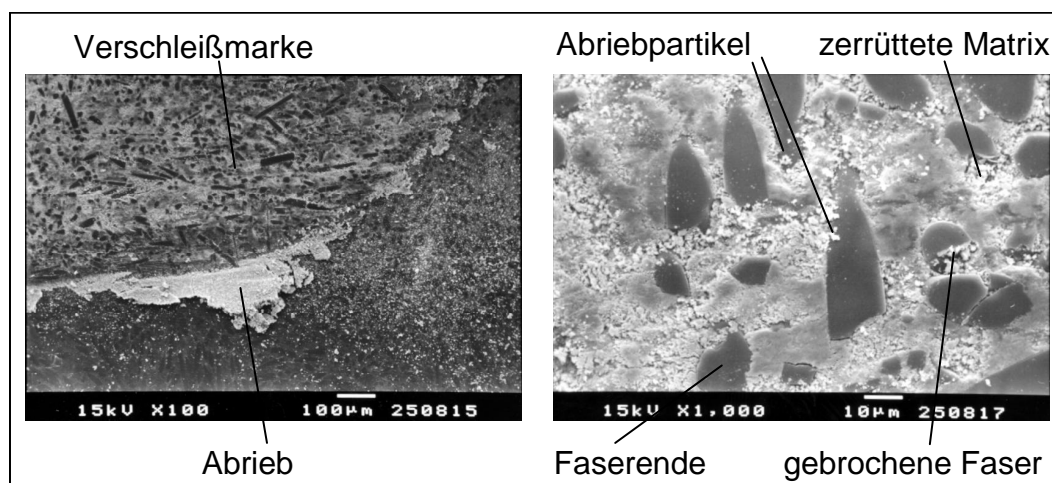
des ( $X = 0$  mm) wies die höchste Verschleißfestigkeit auf. Die Verschleißrate nahm im Inneren des Materials zu. Die Abhängigkeit der lokalen Verschleißrate vom Füllstoffgehalt, bei dem mit Kohlenstofffasern-gefüllten Harzsystem A, ist in Bild 6.29 logarithmisch aufgetragen. Für dieses Tribosystem besteht annähernd ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Verschleißrate und dem Füllstoffgehalt. Auch hier wurde die drastische Verringerung der Verschleißraten mit zunehmenden Füllstoffgehalten deutlich. Die geringste Verschleißrate wurde für den maximal gefüllten Verbund mit einem Füllgrad von etwa 34 Volumenprozent Kohlenstofffasern gefunden. Dieser Füllgehalt wäre durch Einmischen der Fasern in das Harz nicht zugänglich, da die Mischung zu hoch viskos wäre und Poren enthielte. Es sind für die Kohlenstofffasern maximale Füllgehalte von etwa 20 Volumenprozent durch Vakuummischtechnik erreichbar. Andererseits fällt aber auch das insgesamt hohe Niveau aller Verschleißwerte auf. Zur Optimierung der Verschleiß Eigenschaften wurden deshalb für die weiteren Untersuchungen die Harzsysteme B und C eingesetzt (vgl. Bilder 6.31 und 6.32).



**Bild 6.29:** Schwingverschleißrate über dem Füllstoffgehalt von Verbunden aus Kohlenstofffasern und dem Harzsystem A

REM-Aufnahmen der Verschleißmarken nach dem Fretting-Test sind in Bild 6.30 dargestellt. Die Probe hatte einen Füllgrad von 20 Volumenprozent Kohlenstofffasern im

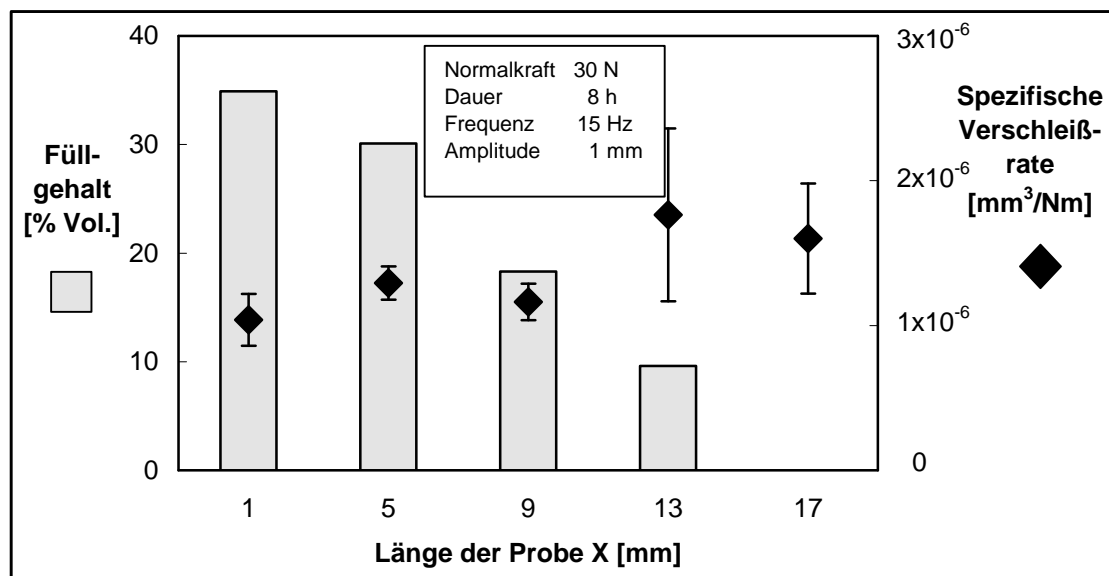
im Harz A. Aus dem Ausschnitt der Verschleißmarke bei 100x Vergrößerung war deren Kalottenform gut erkennbar. Am Rand sammelte sich ein Grossteil der Abriebpartikel an. Bei 1000x Vergrößerung kann man die Faserenden, die sich reliefartig aus der Matrix herausheben, gut erkennen. Weite Bereiche der Matrix waren zerrüttet. Auf der rechten Seite des Bildes ist ein gebrochenes Faserende sichtbar. Abriebpartikel sind sowohl auf der Matrix als auch auf den Fasern gut zu erkennen.



**Bild 6.30:** REM-Aufnahmen der Verschleißmarken von Fretting-Experimenten

Mit dem Harzsystem B wurden zylindrische Basisproben mit einer Höhe von 20 mm hergestellt. Zur Verstärkung wurden Kohlenstofffasern und Aramid Partikel eingesetzt. Aus diesen wurde, wie bereits für die vorangegangenen Schwingverschleißexperimente, 2 mm dicke Scheiben entnommen, auf deren Oberfläche Fretting Experimente durchgeführt wurden. Die Oszillationsfrequenz wurde auf 15 Hz erhöht, die anderen Parameter blieben unverändert. Mit der höheren Frequenz wurde bei gleicher Versuchsdauer die Verschleißbelastung erhöht und somit der höheren erwarteten Verschleißfestigkeit Rechnung getragen. Die lokale Verschleißrate und der Füllstoffgehalt über die Länge X der Probe sind für eine mit Aramid-gefüllte Probe in Bild 6.31 aufgetragen. Die mit Aramid Pulver gefüllte Probe hatte einen mittleren Füllgehalt von 10 Volumenprozent und wurde bei 1000 Upm für zehn Minuten zentrifugiert.



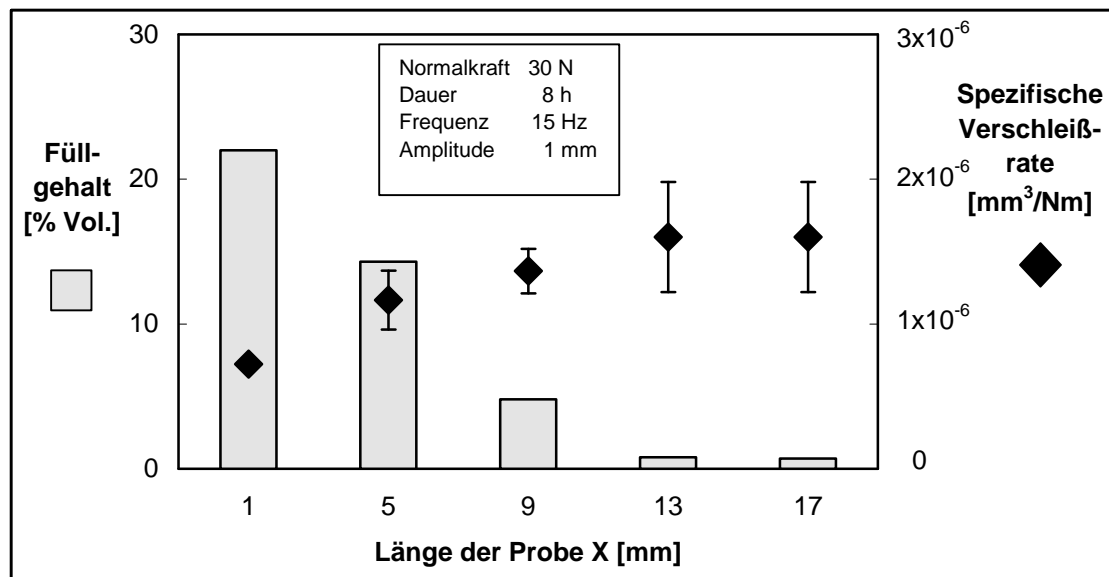


**Bild 6.31:** Lokale Schwingverschleißrate und Füllgehalt über die Länge X einer gradierten Probe mit Aramidverstärkung basierend auf dem Harzsystem B

Die Verschleißrate des reinen Harzsystems B lag bereits auf dem Niveau des maximal mit Kohlenstoffasern-gefüllten Verbundes mit dem Harzsystem A als Matrix. Mit zunehmendem Füllgrad verbessert sich der Verschleißwiderstand etwas. Die niedrigste Verschleißrate wurde für den maximalen Füllgehalt an Aramid gefunden. Der durch direktes Einmischen maximal erreichbare Füllgehalt an Aramid betrug dagegen nur etwa 15 Volumenprozent.

Die lokalen Verschleißraten und der Füllstoffgehalt über die Länge X der Probe sind für eine mit Kohlenstoffasern-gefüllte Probe in Bild 6.32 aufgetragen. Die faserverstärkte Probe hatte einen mittleren Füllgehalt von 20 Volumenprozent und wurde bei 700 Upm für zehn Minuten zentrifugiert. Das Niveau lag deutlich niedriger als bei den mit Kohlenstoffasern-gefüllten Materialien mit dem Harzsystem A als Matrix. Die geringe Verschlechterung der Verschleißrate bei geringen Füllgehalten gegenüber dem Reinharz ist auf den Verschleißabrieb der Kohlenstoffasern zurückzuführen. Diese im Vergleich zum Harz sehr harten Partikel werden bei reversierendem Verschleiß nicht aus der Verschleißzone abtransportiert und wirken dadurch als stark abrasives Medium, das den Verschleiß erhöht. Diesem Effekt wirkte bei höheren Füllgehalten der größere Anteil der Kohlenstoffasern in der Kontaktfläche entgegen, so dass hier

die Verschleißpartikel vermehrt gegen die Kohlenstofffasern des Verbundes liefen und dadurch der stark abrasive Verschleiß der Matrix reduziert wurde.



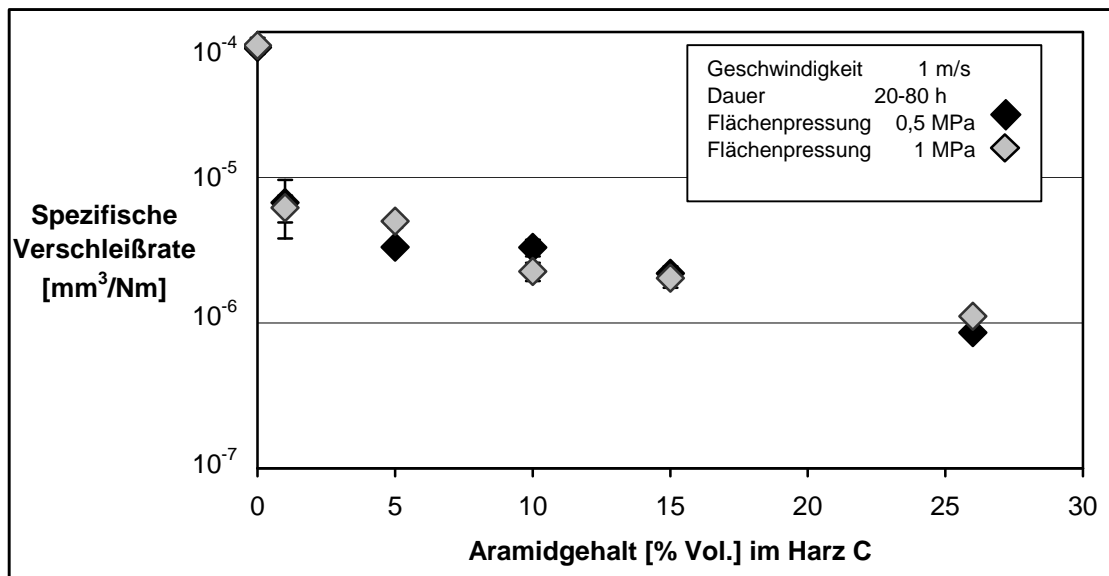
**Bild 6.32:** Lokale Schwingverschleißrate und Füllgehalt über die Länge X einer gradierten Probe mit Kohlenstofffaserverstärkung basierend auf dem Harzsystem B

Das Niveau der Verschleißwerte lag deutlich niedriger als bei dem bisher verwendeten Harzsystem A, so dass dieser Optimierungsschritt erfolgreich war. Auch nahm die Verschleißrate mit zunehmendem Füllgehalt ab. Die am höchsten gefüllten Verbunde wiesen bei Aramid und Kohlenstofffaserverstärkung den höchsten Verschleißwiderstand auf. Dies galt jedoch nicht für alle Füllstoffe. Beim Einsatz keramischer SiC-Partikel zeigte sich mit zunehmendem Füllgehalt ein Anstieg der Verschleißrate. Erst die maximal gefüllten Bereiche der Proben wiesen wieder etwa die Verschleißfestigkeit des reinen Harzsystems B auf. Wie bereits bei den Kohlenstofffasern erwähnt, wird bei Schwingverschleißexperimenten der Abrieb nicht vollständig aus der Verschleißzone abtransportiert. Dies führte durch die sehr harten Siliziumcarbide und Wollastonit Partikel zur Bildung entsprechend stark abrasiv wirkender harter Verschleißpartikel, die zu den hohen beobachteten Verschleißraten führten.

### 6.3.2 Gleitverschleiß nach dem Block-auf-Ring-Prinzip

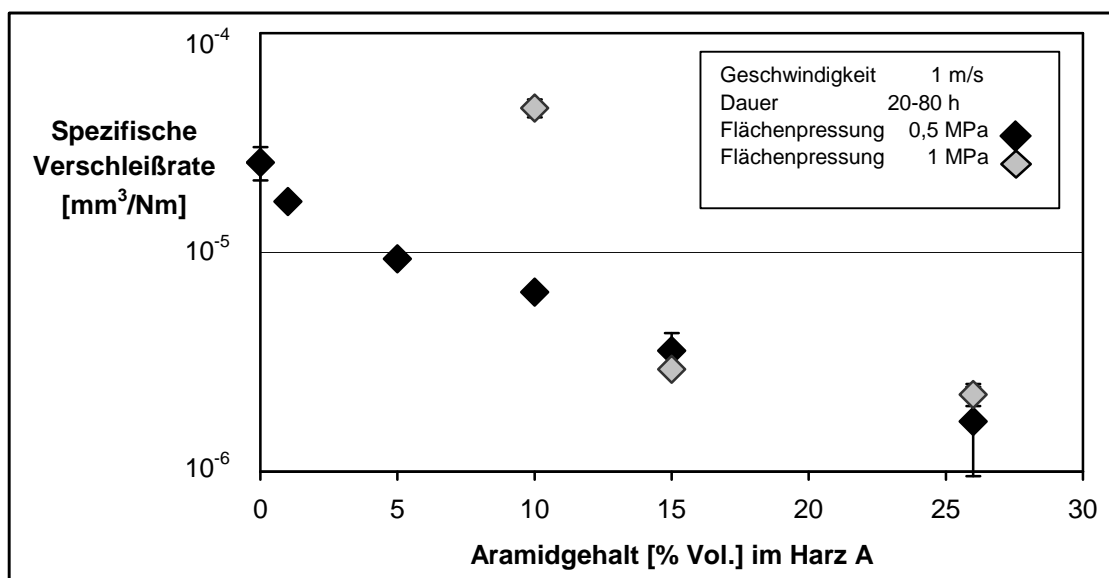
Polymere Werkstoffe eignen sich besonders für den Einsatz in Gleitlagern. Deswegen sollte hier auch die Eignung der polymeren Gradientenwerkstoffe für Gleitanwendungen untersucht werden. Die so erhaltenen Werte lassen sich besser mit den Ergebnissen aus den Verschleißuntersuchungen an den ringförmigen Probekörpern vergleichen, da diese ebenfalls auf Gleitverschleiß geprüft werden. Es wurde das Block-auf-Ring Prüfprinzip zur Durchführung der Gleitverschleißexperimente gewählt. Die Block-auf-Ring Versuche wurden an isotrop gegossenen Materialien durchgeführt. Die Blöcke hatten eine Basisfläche von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  und eine Höhe von 10 mm. Einzig die Blöcke für die Untersuchung der maximal gefüllten Bereiche wurden aus gradierten Proben entnommen, da diese nicht durch direktes Mischen zugänglich waren. Die Verschleißexperimente wurden mit einer Oberflächengeschwindigkeit der 100Cr6 Gegenkörper von 1 m/s durchgeführt. Die Flächenpressung der Blöcke auf den Gegenkörpern betrug 0,5 MPa bzw. 1 MPa. Die Experimente liefen zwischen 20 und 80 Stunden. Es wurden jeweils drei Probe untersucht.

In Bild 6.33 ist die Verschleißrate des Harzsystems C logarithmisch gegen den Füllstoffgehalt an Aramid aufgetragen. Bereits bei einem Füllstoffgehalt von einem Volumenprozent Aramid im Harz C verbessert sich die Gleitverschleißrate um eine Größenordnung gegenüber dem reinen Harz C. Durch eine Erhöhung des Füllgrades vom einem bis auf 15 Volumenprozent, der Grenze des mischtechnisch erreichbaren Füllgehalts, kann die Verschleißrate um weitere 70 % reduziert werden. Mit dem, nur durch Zentrifugation zugänglichen, Füllstoffgehalt von 26 Volumenprozent Aramid kann die Verschleißrate um weitere 60 % gegenüber dem maximal durch Mischtechnik gefüllten Verbund verbessert werden. Gleichzeitig konnte der Anteil an insgesamt verwendetem Aramid im Verbund reduziert werden. Diese Ergebnisse gelten für beide gewählten Belastungskollektive. Die grundlegenden Verschleißmechanismen dieser Werkstoffe haben sich also durch die Erhöhung der Flächenpressung nicht verändert, und die Verschleißraten liegen im linearen p-v-Bereich [74].



**Bild 6.33:** Gleitverschleißrate über dem Füllstoffgehalt von Verbunden aus Aramid Partikeln und dem Harzsystem C

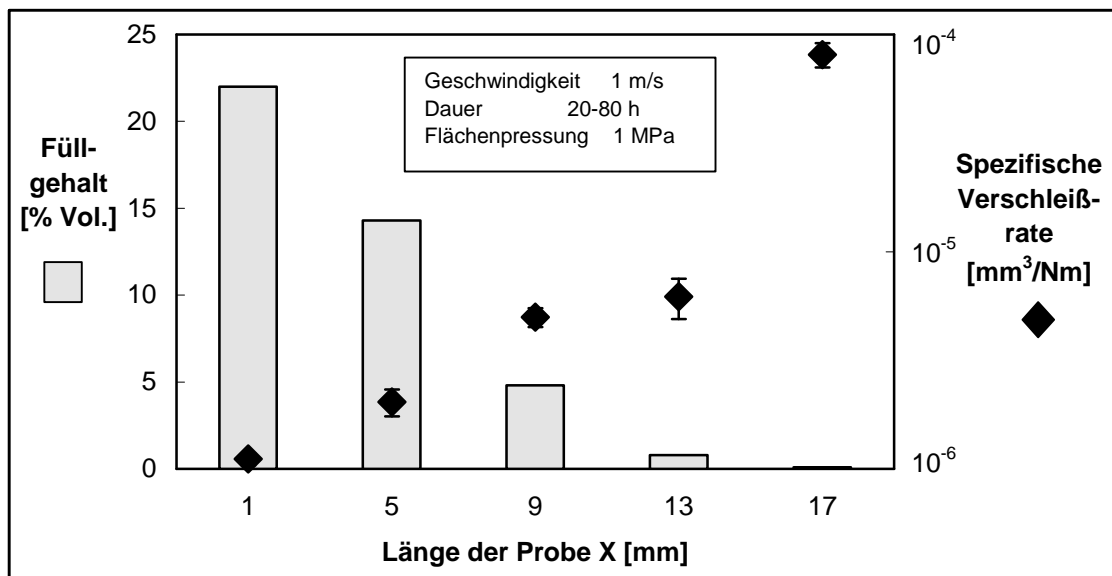
Die Verschleißigenschaften des Aramid-gefüllten Harzsystems A bei den Block-auf-Ring Experimenten sind in Bild 6.34 dargestellt. Die Verschleißfestigkeit war bei den Verbunden des Harzes A deutlich niedriger als bei den Verbunden des Harzes C.



**Bild 6.34:** Gleitverschleißrate über dem Füllstoffgehalt von Verbunden aus Aramid Partikeln und dem Harzsystem A

Das Belastungskollektiv war bei einer Flächenpressung von 1 MPa und einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s so groß, dass die Proben mit Füllgraden bis fünf Volumenprozent Aramid bereits nach wenigen Stunden brachen. Die kritische Belastungsgrenze für die niedriggefüllten Verbunde basierend auf dem Harz A lag also zwischen den beiden gewählten Belastungskollektiven. Hier konnten also keine Werte ermittelt werden, da das Harzsystem A, im Gegensatz zum Harzsystem C, den Belastungen nicht gewachsen war. Deswegen haben gradierte Bauteile basierend auf dem Harzsystem C eine höhere zu erwartende Standzeit als Bauteile basierend auf dem Harzsystem A.

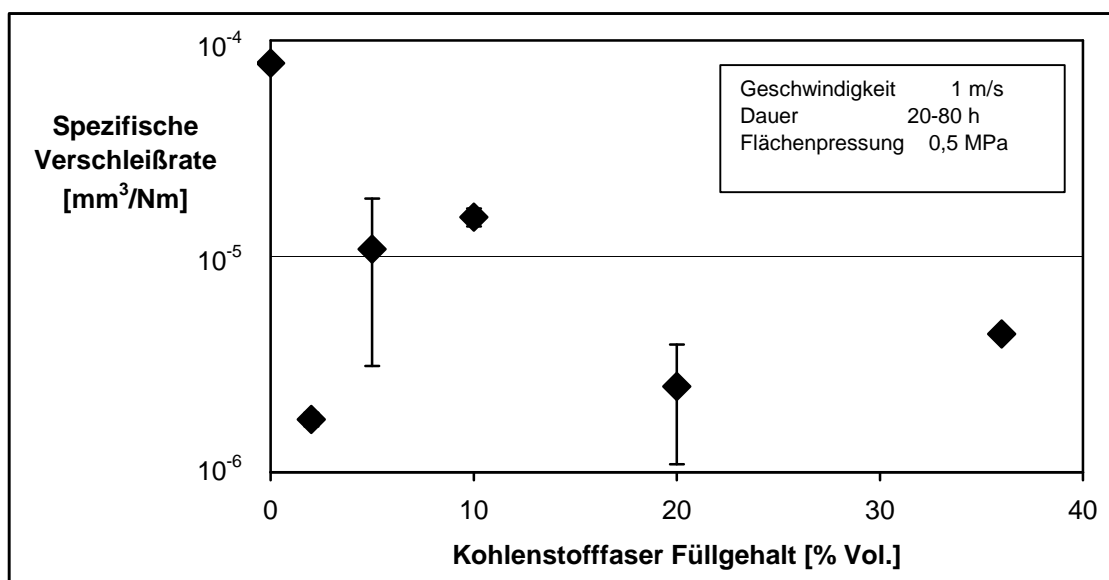
Nach dem Verschleiß der maximal gefüllten verschleißoptimierten Zone hätten die auf Harz C basierenden Verbunde bei Aramid Gehalten von 10 bis 15 Volumenprozent noch ausreichende Notlaufeigenschaften. Bei einer Flächenpressung von 0,5 MPa traf das auch auf die Verbunde basierend auf Harz A zu. Bei einer Flächenpressung von 1 MPa kam es jedoch bei letzterem Verbund schon zu einem starken Anstieg der Verschleißrate und bei noch geringeren Füllgraden zu einem totalen Versagen. Dadurch wären Bauteile mit Harz A als Matrix nicht für das höhere Belastungskollektiv einsetzbar.



**Bild 6.35:** Gleitverschleißrate aufgetragen gegen die Füllstoffverteilung über die Länge X einer Probe mit Aramid, basierend auf dem Harzsystem C

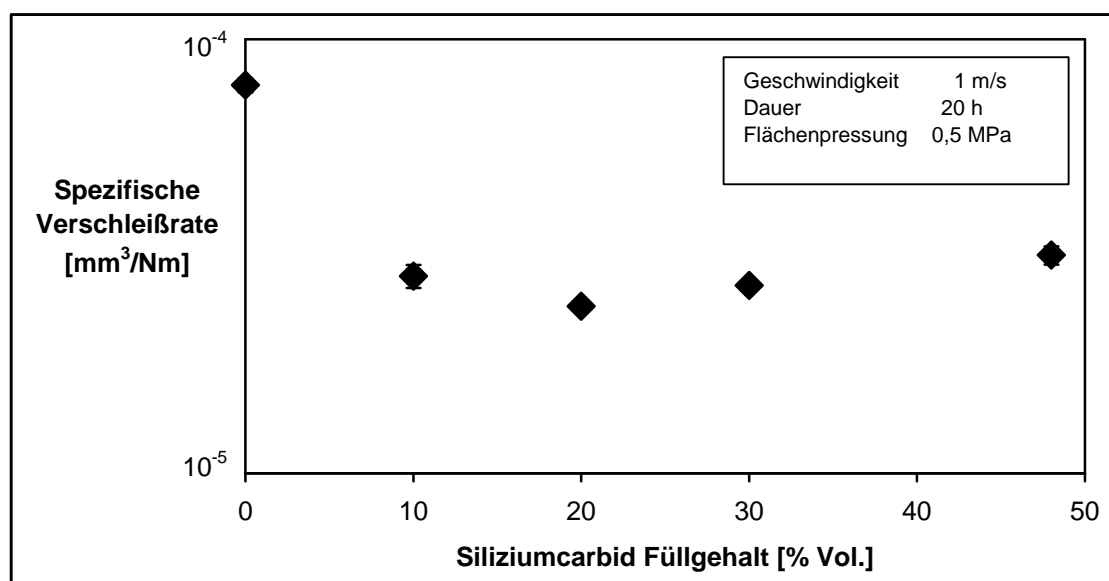
Die Verschleißraten des Aramid-gefüllten Harzsystems C in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts über die Länge einer realen, gradierten Probe sind in Bild 6.35 aufgetragen. Hier wurde die Füllstoffverteilung einer Probe mit einem Füllgrad von 10 Volumenprozent Aramid gewählt. Die Probe wurde 10 Minuten bei 700 Upm zentrifugiert. In der äußeren verschleißbelasteten Zone eines solchen Verbundes ( $X = 1 - 5$  mm) wäre die Verschleißrate minimal. Erst in der inneren quasi partikelfreien Zone ( $X = 17$  mm) des Verbundes wäre die Verschleißrate zu hoch. Ein Bauteil mit einer solchen Füllstoffverteilung hätte jedoch ausreichende Reserven für den Einsatz bis zu einer geeigneten Verschleißgrenze.

Nach dem erfolgreichen Einsatz von Kohlenstofffasern bei den Schwingverschleißexperimenten wurde das Potential für Gleitverschleiß untersucht. Die Gleitverschleißigenschaften der Verbundwerkstoffe basierend auf Harz C sind in Bild 6.36 dargestellt. Aufgrund des hohen abrasiven Verschleißes der Stahlgegenkörper wurden allerdings keine ausreichenden Verschleißfestigkeiten beobachtet. Die Kombination von Kohlenstofffaser-gefülltem Epoxidharz mit 100Cr6 Stahl stellt also kein sinnvolles Tribosystem dar. Bei einer Modifizierung der polymeren Verbunde mit Trockenschmiermitteln kann jedoch der Verschleiß des Gegenkörpers reduziert werden, so dass eine solche Kombination sinnvoll wäre.



**Bild 6.36:** Verschleißraten von Verbunden aus Kohlenstofffasern und dem Harz C

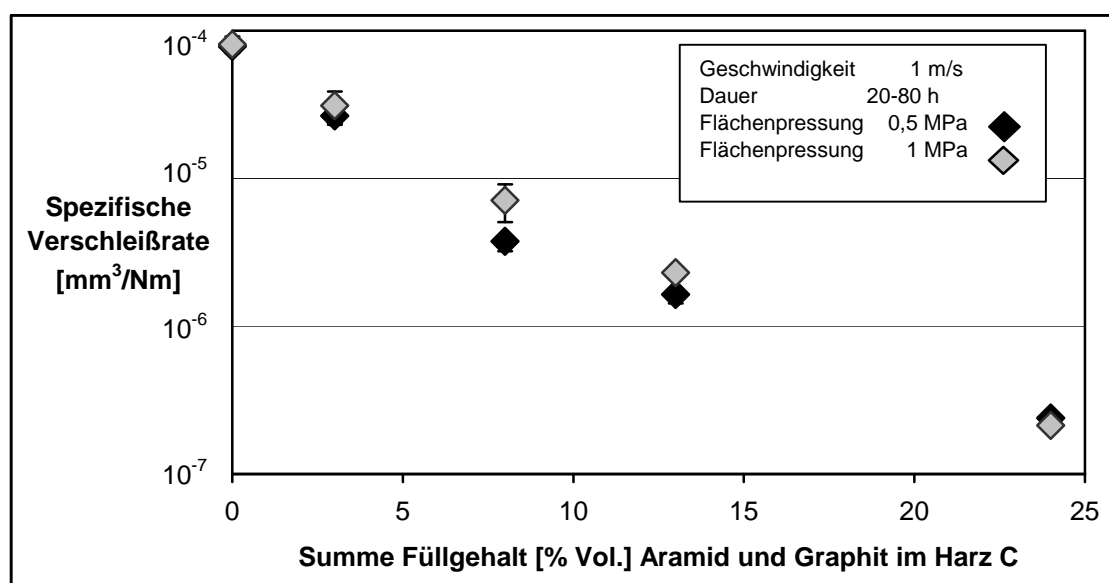
Mit Siliziumcarbid wurde ein wichtiger Vertreter der keramischen Füllstoffe untersucht. Die Gleitverschleißrate über dem Füllstoffgehalt von Verbunden aus SiC und dem Harzsystem C sind in Bild 6.37 dargestellt. Durch höhere Füllstoffgehalte konnte hier allerdings keine Verbesserung der Verschleißfestigkeit erreicht werden. Der keramische Füllstoff SiC war sehr viel härter als der 100Cr6 Stahl, aus dem der Gegenkörper bestand. Dies führte zu einem sehr starken abrasiven Verschleiß des Gegenkörpers und durch die herausgetrennten SiC- und Stahlpartikel auch zu einem erhöhten Verschleiß des SiC verstärkten Verbundes. Daraus muss gefolgert werden, dass sich SiC-gefülltes Epoxidharz und 100Cr6 Stahl nicht als Tribopartner für Gleitanwendungen eignen. Hieraus folgt jedoch nicht, dass SiC als Verstärkungsmaterial für gradierte Epoxidharzverbunde bei passender Wahl der Gleitpartner nicht geeignet wäre. Dies wird im Folgenden mit den Gleitverschleißexperimenten an Rohren gezeigt.



**Bild 6.37:** Gleitverschleißrate über dem Füllstoffgehalt von Verbunden aus SiC und dem Harzsystem C

Der Einsatz von Trockenschmiermitteln zur Verbesserung der Gleitverschleißeigenschaften wurde durch die Zugabe von Graphit zu Aramid-gefülltem Harz C untersucht. Die Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen zeigt Bild 6.38. Die Werkstoffe mit jeweils drei, acht und dreizehn Volumenprozent Füllgrad enthielten drei Volu-

menprozent Graphit und jeweils null, fünf und zehn Volumenprozent Aramid. Der Werkstoff mit dem maximalen Füllgehalt konnte nicht exakt analysiert werden, da sich die Graphitpartikel während der Zentrifugation langsamer bewegen als die Aramidpartikel. Die Dichte der äußeren Zone von  $1,25 \text{ g/cm}^3$  ließ jedoch auf eine Kombination von etwa zwanzig Volumenprozent Aramid mit etwa vier Volumenprozent Graphit schließen. Der Werkstoff wurde durch die Zentrifugation einer Kombination von drei Volumenprozent Graphit mit zehn Volumenprozent Aramid hergestellt.



**Bild 6.38:** Gleitverschleißrate über dem Füllstoffgehalt von Verbunden mit einer Kombination von Aramid und Graphit als Füllstoffen des Harzes C

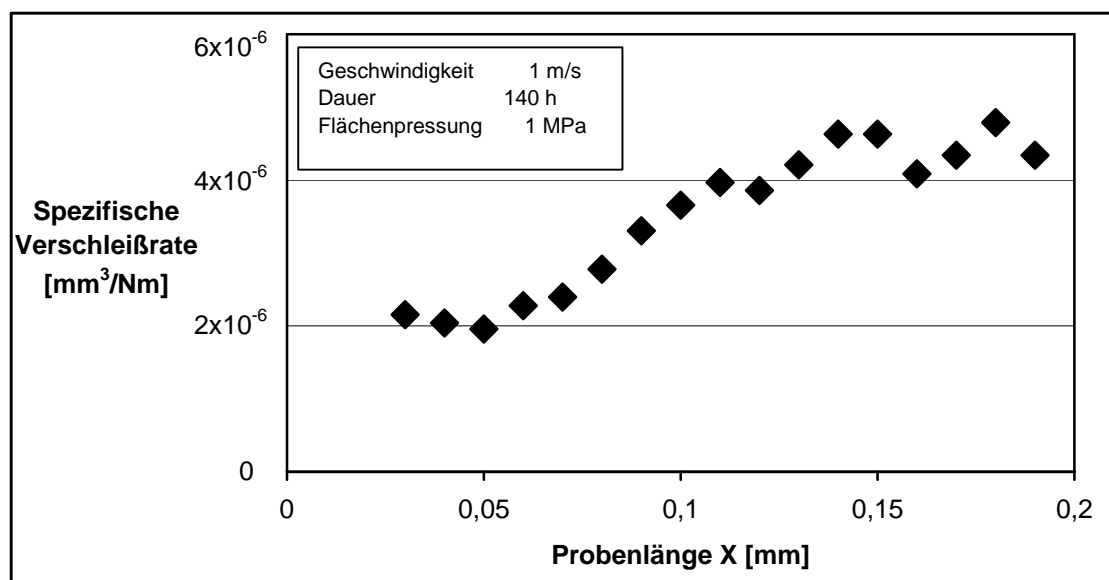
Bei der Verstärkung des Harzes C mit drei Volumenprozent Graphit lag der Verschleiß höher als bei der Verstärkung mit nur einem Volumenprozent Aramid. Bei den mittleren Füllgraden liegen die Verschleißraten auf einem vergleichbaren Niveau. Die Verschleißrate der maximal Aramid-gefüllten Zone liegt jedoch im Vergleich zur der maximalen Aramid-Graphit Füllung um einen Faktor fünf höher. Durch die Kombination des Trockenschmiermittels Graphit mit einem maximalen Füllgrad an Aramid konnten die niedrigsten Gleitverschleißraten, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, erreicht werden. Die Verschleißraten lagen bei maximalem Aramid-Graphit Füllgrad mit gut  $2 \cdot 10^{-7} \text{ Nm/mm}^3$  im niedrigsten Bereich, der für gefüllte Epoxidharze gegen 100Cr6 Stahl gemessen wurde. Bei isotropen Werkstoffen waren



sie nur durch hohe Füllgrade zu erreichen. Das Einmischen dieser Füllstoffe ist jedoch sehr kompliziert, und bereits bei einem minimalen Porengehalt, der auch durch aufwändige Vakuummischtechnik nicht immer zu vermeiden ist, kann es zu einer Erhöhung der Verschleißrate um eine Größenordnung kommen. Bei beiden p-v-Kombinationen wurden fast identische Verschleißraten beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass auch bei der Kombination von Aramid und Graphit im Harz C der kritische p-v-Wert für dieses Tribosystem noch nicht überschritten wurde [74].

### 6.3.3 Gleitverschleiß nach dem Stift-Scheibe-Prinzip an gradierten Stiften

In Bild 6.39 wurden die lokalen Gleitverschleißraten einer Stift-auf-Scheibe Messung gegen die Position der Probe aufgetragen. Es handelte sich hierbei um eine sedimentierte Probe basierend auf dem Harz C mit einem Gradienten an Aramid Partikeln (vgl. Bild 6.24). Die Verschleißrate wurde aus der Höhenabnahme bestimmt. Der Einlaufprozess wurde nicht ausgewertet, da hier u.a. die thermische Ausdehnung des Tribosystems die Höhenabnahme durch den Verschleiß überlagerte.



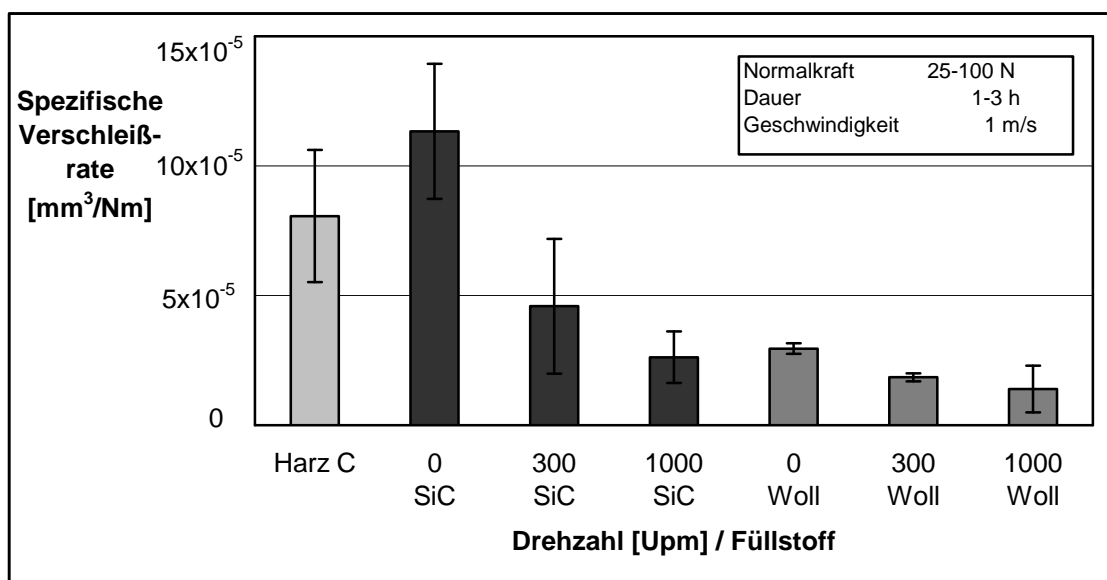
**Bild 6.39:** Stift-Scheibe Verschleißrate der hochgefüllten Zone eines Stifts

Die Verschleißraten liegen in einem ähnlichen Bereich, wie bei den Block-auf-Ring Experimenten. Im unteren Bereich der Probe mit den höchsten Füllgraden waren die

lokalen Verschleißraten am niedrigsten. Mit zunehmender Probenhöhe  $X$  nahm der Füllgrad ab und die Verschleißrate entsprechend zu. Es kam jedoch zu keinem sprunghaften Anstieg der Verschleißrate. Damit zeigte das Material auch jenseits einer möglichen Verschleißgrenze ausreichende Verschleißigenschaften. Es würde sich also für Gleitverschleißanwendungen gegen 100Cr6 Stahl sehr gut eignen.

#### 6.3.4 Gleitverschleiß an Rohren

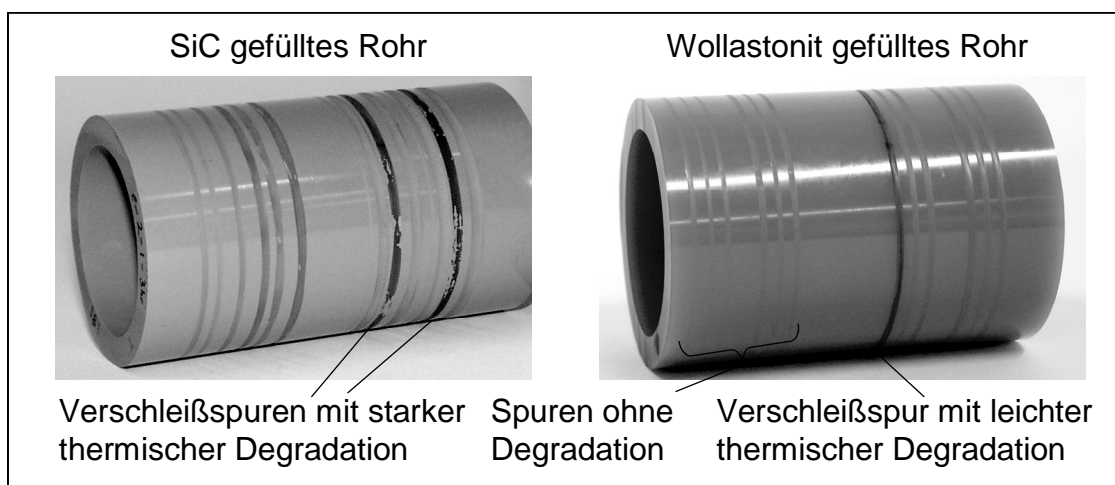
Die isotropen und gradierten Rohre wurden Gleitverschleißexperimenten unterzogen. Die Verschleißraten der keramisch gefüllten Rohre sind in Bild 6.40 dargestellt. Es wurden Verbunde mit Siliziumcarbid (SiC) und Wollastonit (Woll) und dem Harzsystem C als Matrix getestet. Das Niveau sämtlicher spezifischer Verschleißraten lag deutlich höher als bei den vorangegangenen Gleitverschleißexperimenten. Dies ist auf das höhere Belastungskollektiv zurückzuführen. Die Normalkraft betrug bei den Modellversuchen bei einer Flächenpressung von 0,5 bzw. 1 MPa 10 bzw. 20 N und einer Kontaktfläche von 20 mm<sup>2</sup>. Bei den Experimenten an den Ringen waren die Belastungen mit 25 bis 100 N deutlich höher, und die Kontaktfläche war durch den annähernden Linienkontakt deutlich geringer.



**Bild 6.40:** Gleitverschleißraten der keramisch gefüllten Ringe

Für beide Füllstoffe fand man für die gradierten Rohre höhere Verschleißfestigkeiten als bei den isotropen Ringen. Die Verschleißraten der Wollastonit-gefüllten Verbunde lagen alle niedriger als die des Reinharzes. Bei den Ringen, die mit der maximalen Drehzahl von 1000 Upm zentrifugiert wurden, war die Verschleißrate nur halb so groß wie bei den unzentrifugierten Ringen. Die höhere Füllstoffkonzentration in der äußeren, verschleißbelasteten Zone dieser Lagerringe würde also in diesem Tribosystem tatsächlich zu einer deutlichen Erhöhung der Lebensdauer gegenüber den ungradierten Bauteilen führen.

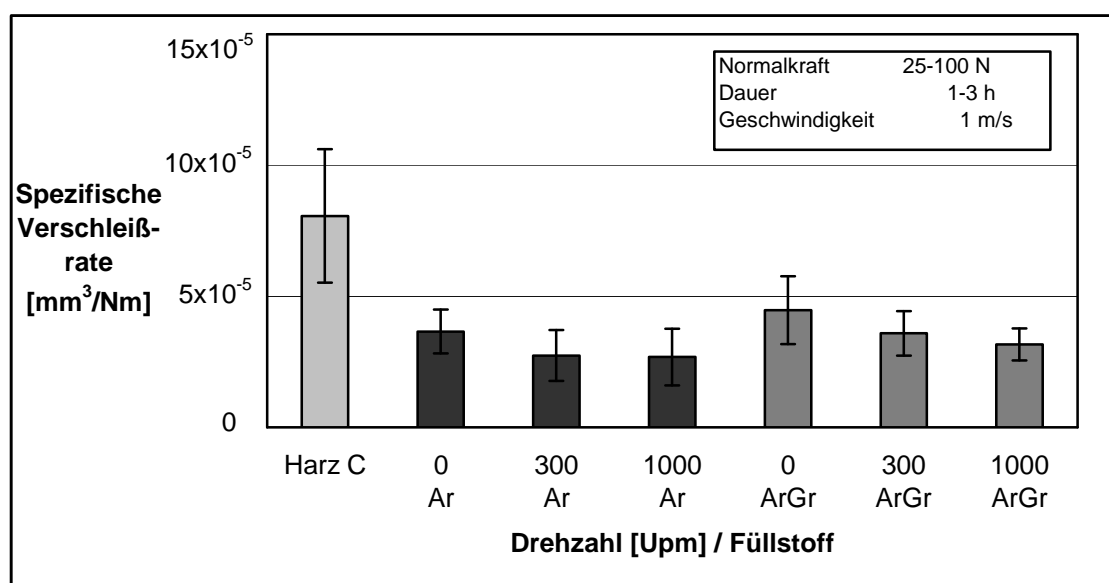
Bei den SiC-gefüllten Ringen fiel auf, dass die Verschleißrate des isotropen Rings höher war als die des reinen Harzes C. Die gradierten Rohre wiesen jedoch mit zunehmender Drehzahl und daraus resultierendem höheren Füllgehalt in der äußeren, verschleißbelasteten Schicht immer niedrigere Verschleißraten auf. Der Einsatz der SiC-gefüllten Verbunde gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramik wäre also im Gegensatz zu dem Einsatz gegen 100Cr6 Stahl durchaus sinnvoll. Bei den unzentrifugierten und den bei 300 Upm zentrifugierten SiC-gefüllten Ringen trat bei Belastungen von 75 und 100 N eine starke thermische Zersetzung der Matrix in der Verschleißspur auf. Hier bildete sich eine schwarzbraune Schicht aus, die sich bei der Reinigung im Ultraschallbad teilweise ablöste. Bei dem mit 1000 Upm zentrifugierten Rohr wurde eine leichte Verfärbung der Verschleißspur bei den höheren Belastungen gefunden, sie löste sich jedoch nicht ab. Dieser Effekt trat hauptsächlich bei SiC Verstärkung auf. Die Spuren sind in Bild 6.41 zu sehen.



**Bild 6.41:** Thermische Degradation in den Verschleißspuren

Bei dem SiC-gefüllten Rohr sind noch zwei Spuren mit der dunklen Degradationsschicht zu sehen, bei den anderen vier Spuren der hohen Belastung wurde die Schicht weitestgehend im Ultraschallbad entfernt. Bei den Ringen sind je vier Sätze von jeweils drei Spuren sichtbar. Dies sind von links nach rechts die Spuren für die Tests mit jeweils 25 bis 100 N. Die drei nebeneinander liegenden Spuren resultieren aus den unterschiedlichen Prüfzeiten. Deutlich sichtbar ist auch die größere Breite der Spuren des SiC-gefüllten Rings gegenüber dem Wollastonit-gefüllten Ring, welche den höheren Verschleiß des SiC Rings zeigte.

Die Verschleißraten der mit Aramid (Ar) bzw. einer Aramid-Graphit Kombination (ArGr) verstärkten Lagerringe sind in Bild 6.42 zusammengefasst. Die Verschleißraten lagen insgesamt auf einem höheren Niveau als bei den keramisch gefüllten Ringen. Trotzdem konnte auch hier eine Reduzierung der Verschleißrate mit zunehmender Zentrifugationsdrehzahl, d. h. zunehmendem Füllgehalt in der äußeren Zone beobachtet werden.



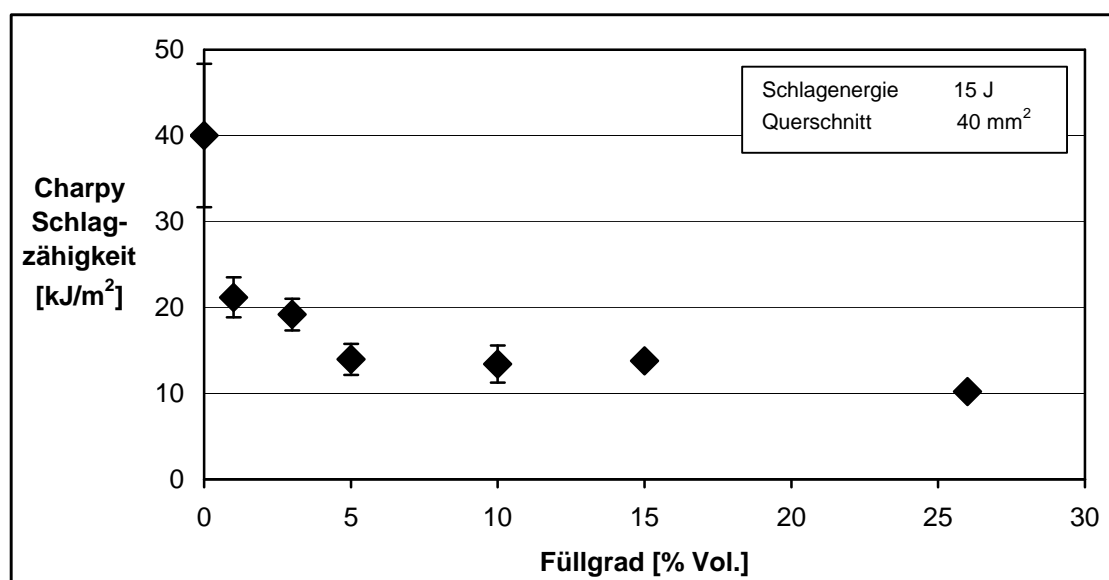
**Bild 6.42:** Gleitverschleißraten der Aramid-gefüllten Ringe

Es zeigte sich also hier, wie bei den Fretting und den Block-auf-Ring Experimenten, dass durch eine geeignete Wahl der Verstärkungstoffe eine Verbesserung der Verschleißigenschaften durch die Gradierung eines Tribopartners möglich war.

## 6.4 Mechanische Untersuchungen

### 6.4.1 Schlagzähigkeitsexperimente nach der Charpy-Methode

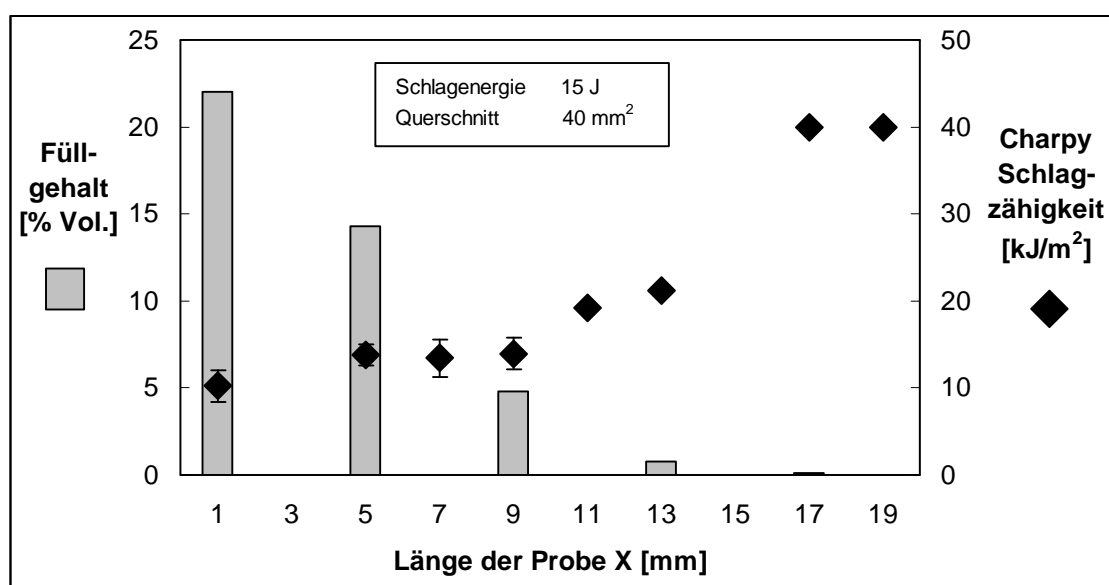
Die Schlagzähigkeitsexperimente der Verbunde basierend auf dem Harzsystem C wurden an isotropen Proben durchgeführt. Zum Vergleich der Harzsysteme wurde auch das Aramid-gefüllte Harz A untersucht. Die maximal gefüllten Proben wurden in dem in Kapitel 4.2.4 beschriebenen und im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Rotor durch Zentrifugation hergestellt. Die Ergebnisse für das Aramid-gefüllte Harz C sind in Bild 6.43 zusammengefasst.



**Bild 6.43:** Charpy Schlagzähigkeit des Aramid-gefüllten Harzes C über dem Füllgrad

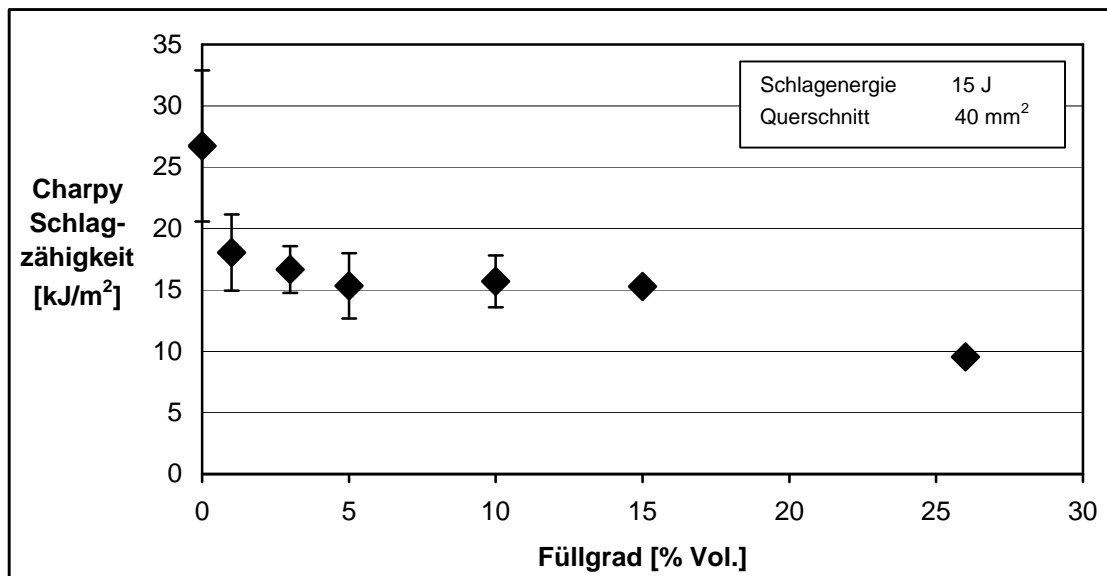
Die Schlagzähigkeit des Reinharzes lag mit  $40 \text{ kJ/m}^2$  auf einem für Epoxidharze hohen Niveau [126]. Bereits bei minimalen Füllgehalten von einem bzw. drei Volumenprozent Aramid sank die Schlagzähigkeit auf die Hälfte ab. Bei den höheren Füllgraden von fünf Volumenprozent bis hin zu den maximal einmischbaren fünfzehn Volumenprozent Aramid reduzierte sich die Schlagzähigkeit auf ein Drittel des Werts des Reinharzes. Der maximal Aramid-gefüllte Werkstoff zeigte eine weitere geringfügige Reduktion der Schlagzähigkeit gegenüber den durch Mischtechnik zugänglichen Verbunden.

Zur Veranschaulichung der Veränderung der Schlagzähigkeitseigenschaften eines gradierten Bauteils über der Wanddicke wurden, wie in Bild 6.44 dargestellt, die Schlagzähigkeitswerte über einer realen Füllstoffverteilung aufgetragen. Dazu wurde die aus Bild 6.35 zur Verdeutlichung des Gradienten der Verschleißeigenschaften bekannte Verteilung von Aramid in Harz C gewählt. Der anfängliche Füllgrad betrug 10 Volumenprozent Aramid. Die Probe wurde 10 Minuten bei 700 Upm zentrifugiert.



**Bild 6.44:** Charpy Schlagzähigkeit des Aramid-gefüllten Harzes C über einer realen Füllstoffverteilung

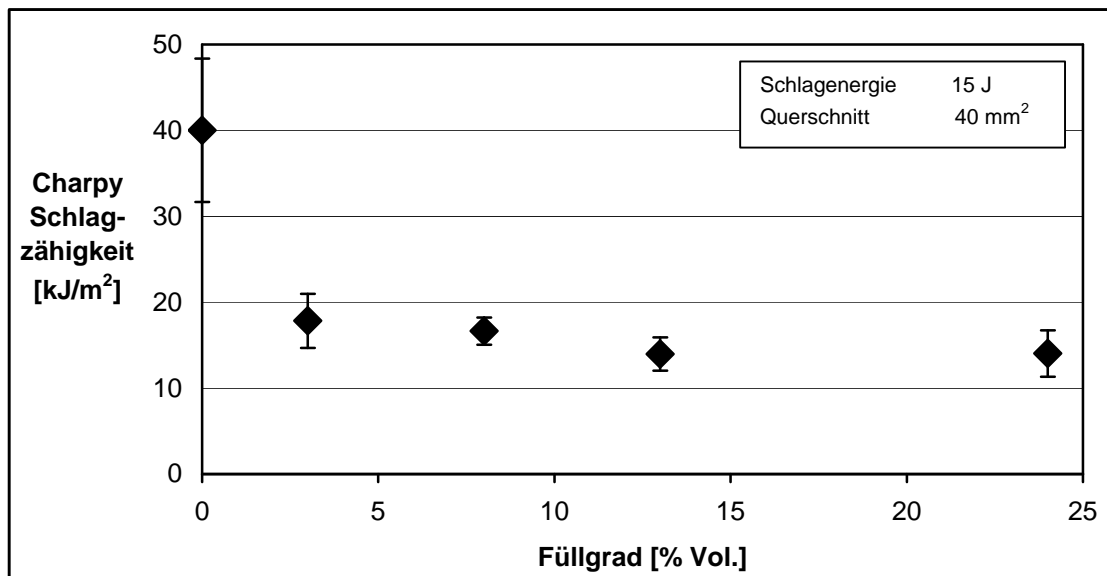
Der innere ( $X = 17 - 20$  mm) füllstofffreie Teil des Bauteils würde die maximale Schlagzähigkeit des reinen Harzes aufweisen. Im Kern des Teils ( $X = 5 - 13$  mm) käme es zu einem Absinken der Schlagzähigkeit aufgrund der Füllstoffpartikel. Die Schlagzähigkeit dieser Zone läge etwa auf dem Niveau einer maximal isotrop gefüllten Probe mit einem Füllgrad von 15 Volumenprozent. Der äußere maximal gefüllte Bereich des Bauteils würde eine etwas geringere Schlagzähigkeit aufweisen als ein analoges maximal isotrop gefülltes Bauteil. Die deutliche höhere Schlagzähigkeit in der inneren Reinharzzone eines gradierten Bauteils, besonders im Bereich der Anbindung an einen Kern oder eine Welle, würde durch eine nur geringfügige Verringerung der Schlagzähigkeit in der äußeren, hoch verschleißfesten Zone erreicht.



**Bild 6.45:** Charpy Schlagzähigkeit des Aramid-gefüllten Harzes A über dem Füllgrad

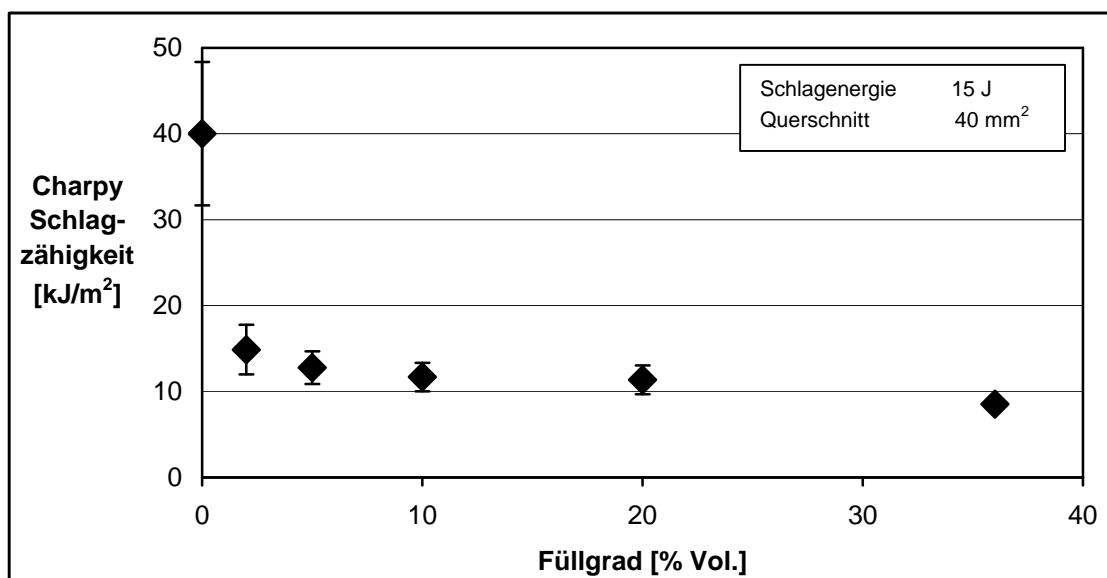
In Bild 6.45 sind die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsmessungen für das Aramid-gefüllte Harz A, hier ohne BYK A 530, dargestellt. Die Schlagzähigkeit des reinen Harzsystems A lag mit  $27 \text{ kJ/m}^2$  deutlich niedriger als bei dem reinen Harzsystem C mit  $40 \text{ kJ/m}^2$ . Die Schlagzähigkeiten der Aramid-gefüllten Verbunde zeigten jedoch ein sehr ähnliches Niveau wie das Harzsystem C. Bei fünf bis fünfzehn Volumenprozent Aramid lag die Schlagzähigkeit der Harz A basierenden Verbunde mit gut  $15 \text{ kJ/m}^2$  etwas höher als die der Harz C basierenden Verbunde mit knapp  $14 \text{ kJ/m}^2$ . Die maximal gefüllten Verbunde zeigten mit jeweils etwa  $10 \text{ kJ/m}^2$  eine ähnliche Schlagzähigkeit. Hier hing die Schlagzähigkeit mehr vom Füllgrad als von der Matrix ab.

Die Schlagzähigkeiten der Werkstoffe mit einer Füllstoffkombination aus Aramid und Graphit werden in Bild 6.46 gezeigt. Die Werkstoffe mit jeweils drei, acht und dreizehn Volumenprozent Füllgrad enthielten drei Volumenprozent Graphit und jeweils null, fünf und zehn Volumenprozent Aramid. Der Werkstoff mit dem maximalen Füllgehalt konnte nicht exakt analysiert werden, da sich die Graphitpartikel während der Zentrifugation langsamer bewegen als die Aramidpartikel. Die Dichte der äußeren Zone von  $1,25 \text{ g/cm}^3$  ließ jedoch eine Kombination von etwa zwanzig Volumenprozent Aramid mit ca. vier Volumenprozent Graphit als wahrscheinlich erscheinen (vgl. Bild 6.38).



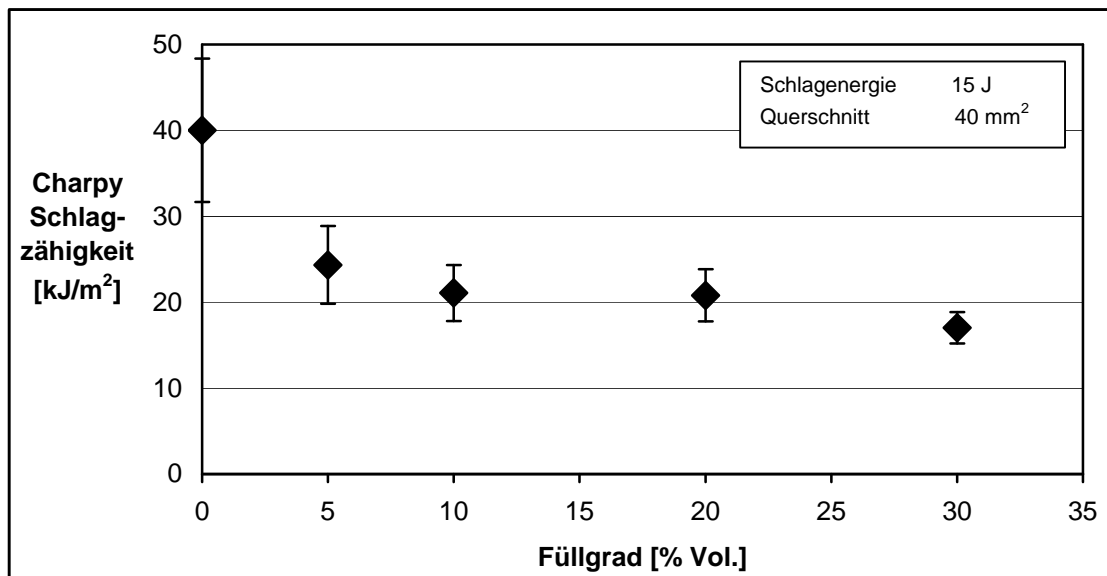
**Bild 6.46:** Schlagzähigkeit des Aramid-Graphit-gefüllten Harzes C über dem Füllgrad

Die Verbunde mit Füllgraden zwischen drei und dreizehn Volumenprozent hatten eine vergleichbare Schlagzähigkeit wie die rein Aramid-gefüllten Verbunde des Harzes C mit analogem Füllgrad. Lediglich der maximal Aramid-Graphit-gefüllte Werkstoff lag mit etwa 14 kJ/m<sup>2</sup> etwas höher als bei reiner Aramid Verstärkung.



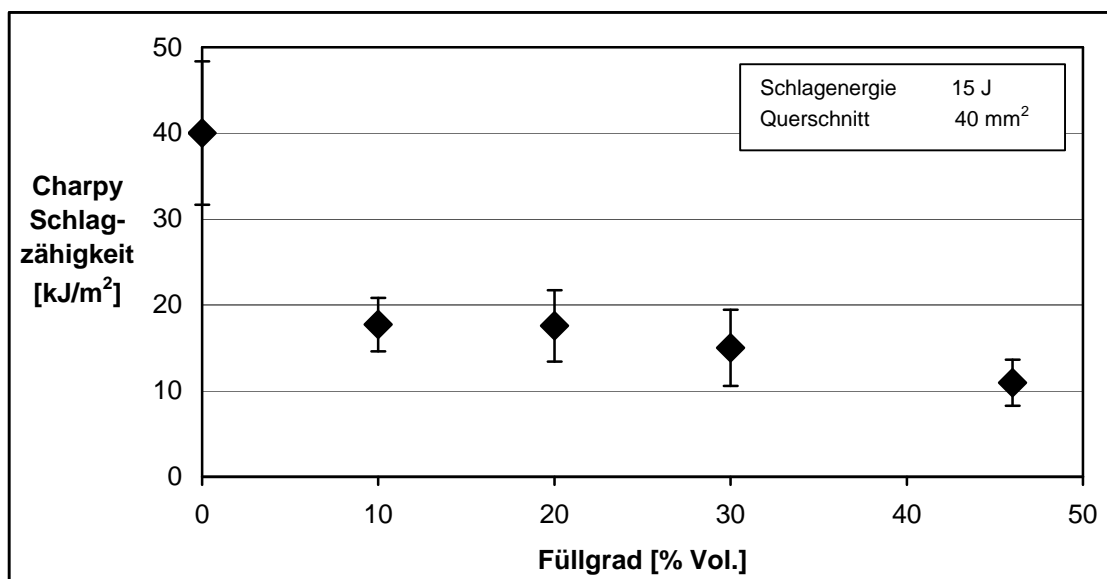
**Bild 6.47:** Charpy Schlagzähigkeit des Kohlenstofffaser-gefüllten Harzsystems C über dem Füllgrad





**Bild 6.48:** Schlagzähigkeit von Wollastonit-gefüllten Proben über dem Füllgehalt

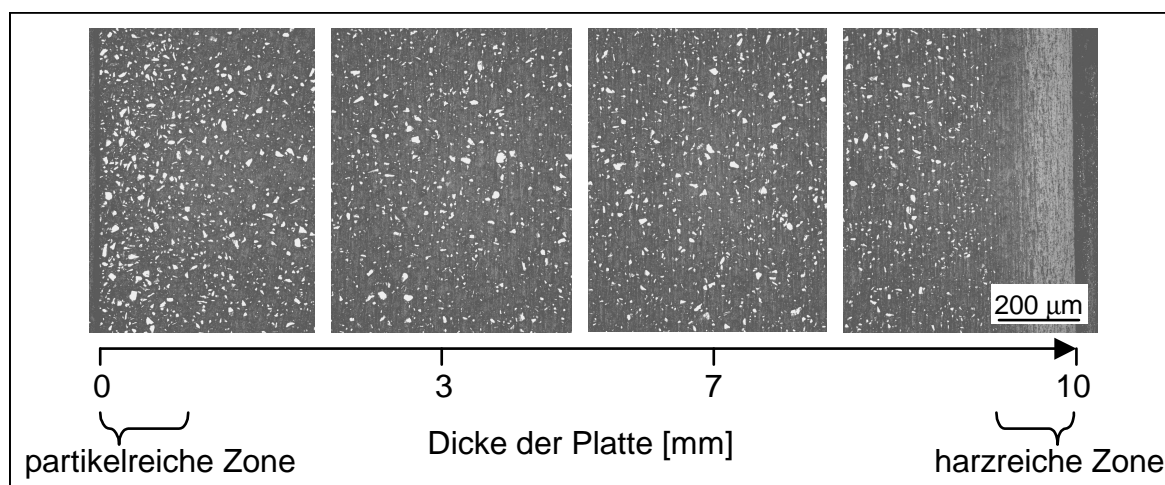
Die Schlagzähigkeit des Kohlenstofffaser-gefüllten Harzes C in Abhängigkeit des Füllgehalts ist in Bild 6.47 aufgetragen. Die Schlagzähigkeiten lagen, bezogen auf den maximalen Füllgrad, auf einem vergleichbaren Niveau. Die Schlagzähigkeiten in Abhängigkeit des Füllgehalts im Harz C sind in den Bildern 6.48 für Wollastonit und in 6.49 für SiC aufgetragen.



**Bild 6.49:** Charpy Schlagzähigkeit von SiC-gefüllten Proben über dem Füllgehalt

Auch diese Werkstoffe folgten den gleichen Trends wie die Aramid und CF-gefüllten Verbunde. Bei den Wollastonit-gefüllten Materialien fällt das etwas höhere Niveau der Schlagzähigkeiten auf. Aufgrund der geringen Partikeldurchmesser und der daraus resultierenden langsameren Partikelbewegung während der Zentrifugation konnten hier jedoch keine maximal gefüllten Proben für Schlagzähigkeitsuntersuchungen hergestellt werden. Bei allen auf Harz C basierenden untersuchten Verbunden reduzierte sich die hohe Schlagzähigkeit des Reinharzes durch die Zugabe von geringen Füllstoffmengen bereits auf den halben Wert des Reinharzes. Ab einem Füllgrad von fünf bis zehn Volumenprozent bis hin zum jeweiligen maximal einmischbaren Füllgrad lag die Schlagzähigkeit bei etwa einem Drittel der Schlagzähigkeit des Reinharzes. Die maximal gefüllten Verbunde zeigten eine Schlagzähigkeit von ca.  $10 \text{ kJ/m}^2$ . Die Schlagzähigkeit wurde weniger von der Geometrie oder der Anbindung der Füllstoffe an die Matrix beeinflusst, als hauptsächlich durch den Füllgrad bezogen auf den maximalen Füllgrad. Vergleiche mit Verbunden des Harzes A ohne Entlüfter zeigten, dass bei ähnlichen Füllgraden ähnliche Schlagzähigkeiten gefunden wurden, obwohl sich die Schlagzähigkeiten der Reinharze deutlich unterschieden.

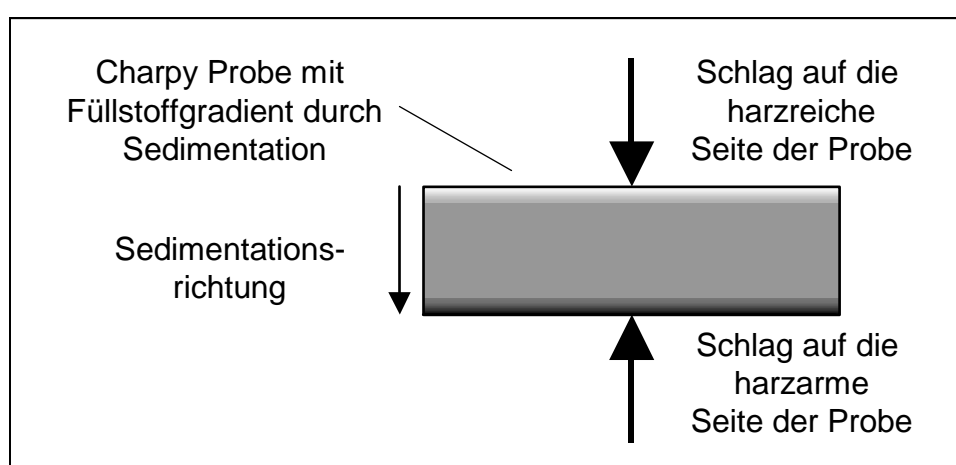
Um Proben für Charpy Versuche herzustellen wurden die Harzmischungen auch in horizontale Formnester (vgl. 4.2.4) gegossen. Die dabei als Füllstoffe verwendeten SiC Partikel wurden nach Fuller kombiniert (vgl. Tabelle 6.2). Die Typen F360 und F500 besaßen sehr Durchmesser, was zu einer starken Sedimentation führte. Diese wird mikroskopisch in Bild 6.50 gezeigt.



**Bild 6.50:** Mikroskopie des Querschnitts der sedimentierten Charpy Proben

Bei der Herstellung der anderen Charpy Proben wurden senkrechte Formen verwendet, so dass die Bereiche, in denen Sedimentation stattgefunden hatte, ohne Probleme entfernt werden konnten. Hier war dies nicht möglich, da sich ein Füllstoffgradient in der Schlagrichtung der Charpy Prüfung eingestellt hatte.

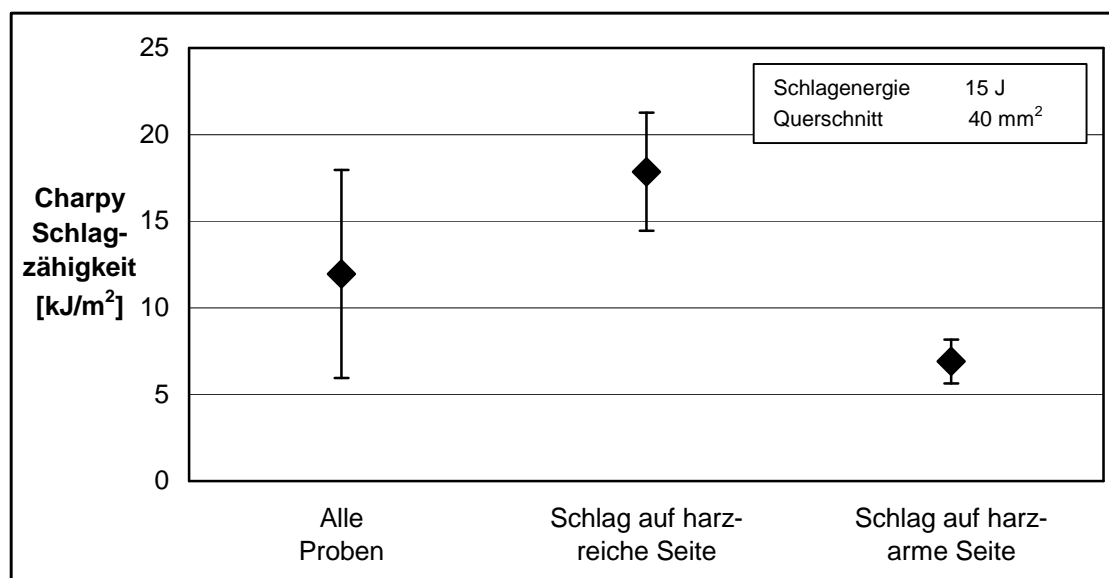
Dieses gradierte Material wurde nach Charpy geprüft, wobei die eine Hälfte der Proben auf der harzreichen und die andere Hälfte der Proben auf der harzarmen Seite geschlagen wurde. Das spezielle Prüfprinzip ist in Bild 6.51 skizziert, die Ergebnisse sind in Bild 6.52 nach Schlagrichtung aufgeschlüsselt dargestellt.



**Bild 6.51:** Prüfprinzip der Schlagzähigkeit der sedimentierten Charpy Proben

Die Schlagzähigkeit bei dem Schlag auf die Seite mit dem hohen Füllstoffgehalt war um das Dreifache höher als bei dem Schlag auf die harzreiche Seite. Das Versagen beginnt aufgrund der Spannungskonzentration immer auf der Seite der Probe, die der Schlagseite gegenüber liegt. So begann das Versagen bei dem Schlag auf die füllstoffreiche Seite der Probe auf der harzreichen Seite der Probe. Da die Schlagzähigkeit des reinen Harzes deutlich höher war als die des hochgefüllten Materials, wurde hier mehr Energie absorbiert als bei einem Schlag auf einen analogen isotropen Werkstoff. Umgekehrt war die absorbierte Energie bei dem Schlag auf die Harzseite sehr viel geringer, da hier das Versagen auf der spröden hochgefüllten Seite begann. Die Proben zeigten also deutlich unterschiedliche Schlagzähigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Schlagrichtung. Eine gemeinsame Betrachtung der gemessenen Werte oder die Errechnung einer einzigen Materialeigenschaft daraus

erschien also nicht unbedingt sinnvoll. Diese ist jedoch zum Vergleich ebenfalls in Bild 6.52 gezeigt.



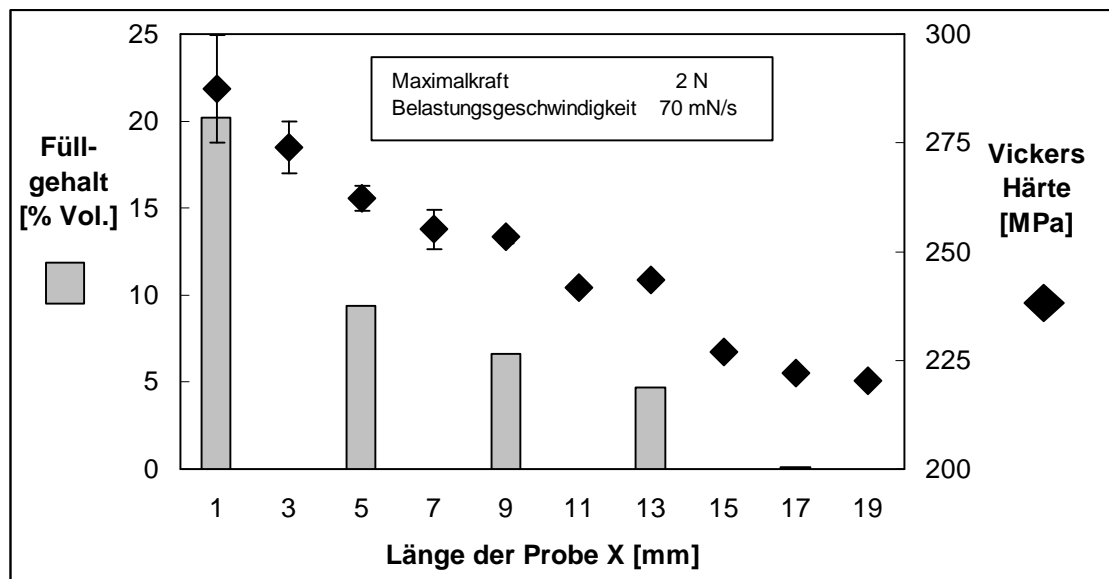
**Bild 6.52:** Schlagzähigkeit der sedimentierten Charpy Proben

Analoge Beobachtungen wurden bei der Herstellung anderer Proben in horizontalen Formnestern gemacht. Auch hier kam es zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Sedimentation. Diese führte wiederum zu Unterschieden in der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Schlagrichtung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deswegen nur senkrechte Formnester verwendet, deren sedimentierte Bereiche, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, problemlos verworfen werden konnten, ohne dass dadurch das Gesamtergebnis beeinflusst worden wäre.

#### 6.4.2 Mikrohärte Messungen an Aramid und SiC-gefüllten Proben

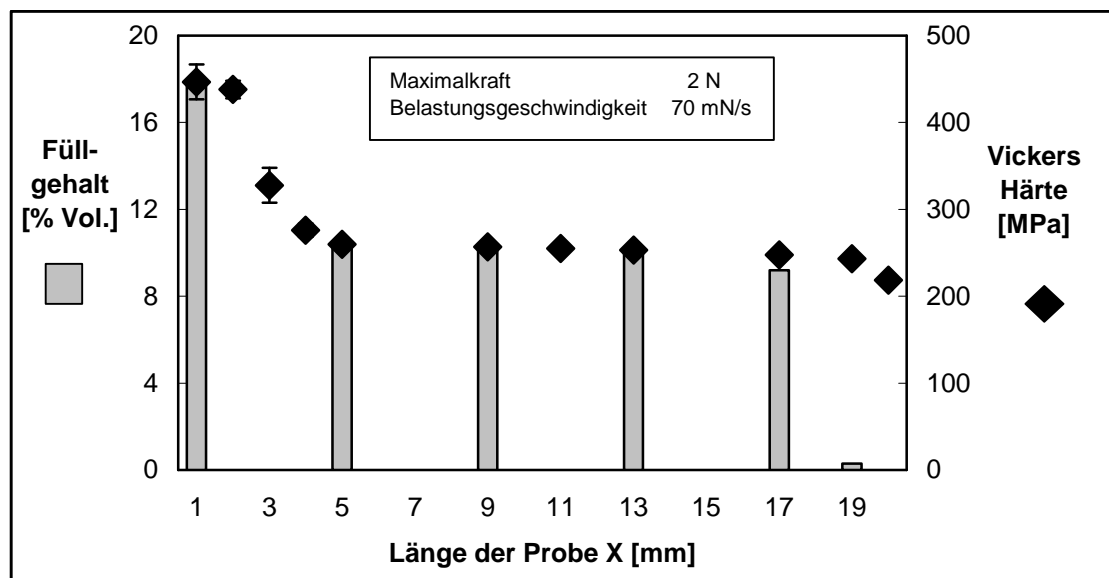
Die Vickers-Härte wurde unter den in 5.5.2 beschriebenen Bedingungen auf der polierten Oberfläche verschiedener Aramid und Siliziumcarbid-gefüllter Proben gemessen. In Bild 6.53 ist die Vickers-Härte zusammen mit dem Füllgehalt über die Länge der Probe aufgetragen. Diese Probe mit einem mittleren Füllgrad von 10 Volumenprozent Aramid in Harz B wurde 10 Minuten bei 500 Upm zentrifugiert. Der kontinuierliche Anstieg der Vickers-Härte mit dem Füllgehalt war gut zu erkennen. Hier kam

es durch den sehr kontinuierlichen Anstieg des Füllgehalts über die Länge der Probe zu keinen Sprüngen in der Härte.



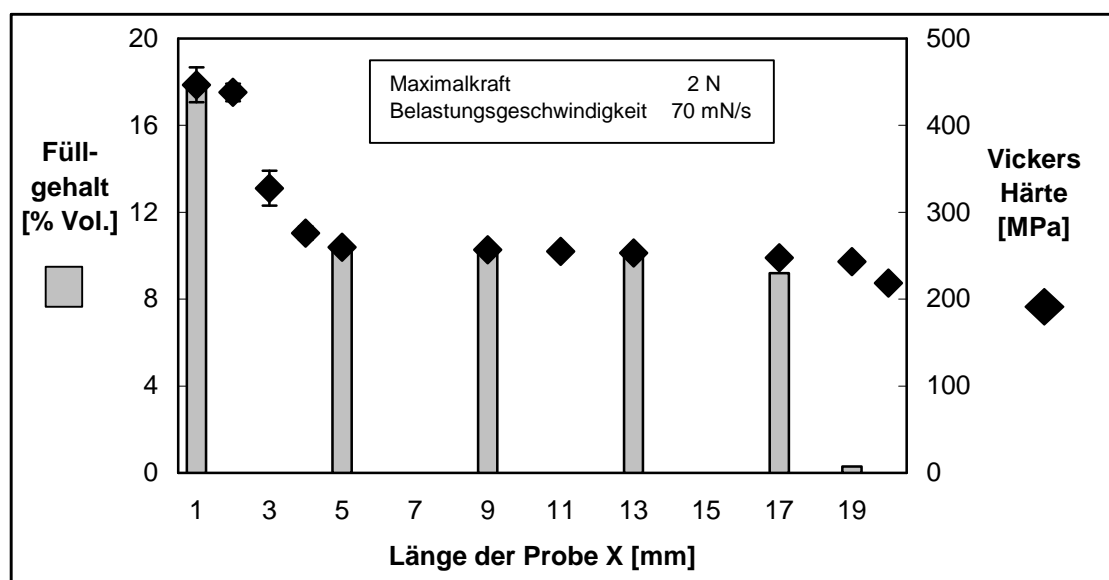
**Bild 6.53:** Vickers-Härte und Füllgehalt über die Länge einer Aramid-gefüllten Probe

Analog zu den Untersuchungen der Aramid-gefüllten Proben wurden auch bei SiC verstärkten Gradientenwerkstoffen die Vickers-Härte gemessen.



**Bild 6.54:** Vickers-Härte und Füllgehalt über die Länge einer SiC-gefüllten Probe

Die Matrix war auch hier Harz B. Die Vickers-Härte einer bei 300 Upm für 10 Minuten zentrifugierten Probe mit einem Füllgrad von 10 Volumenprozent ist zusammen mit dem Füllstoffgradienten über der Probenlänge in Bild 6.54 dargestellt. Auch hier war eine starke Korrelation zwischen Füllgrad und Vickers-Härte zu beobachten. Zwischen den Füllgraden von etwa 18 Volumenprozent im unteren Bereich der Probe ( $X = 1 - 2$  mm) und dem mit etwa 10 Volumenprozent SiC-gefüllten mittleren Bereich der Probe wurde ein deutlicher Unterschied der Vickers-Härte dieser Bereiche beobachtet. Die Vickers-Härte sank jedoch für das reine Harz von dem Niveau des mittleren Bereiches mit 10 Volumenprozent SiC nur noch minimal auf den Wert von etwa 220 MPa, der bereits bei den Aramid-gefüllten Verbunden für das fast reine Harz B ermittelt wurde [127].



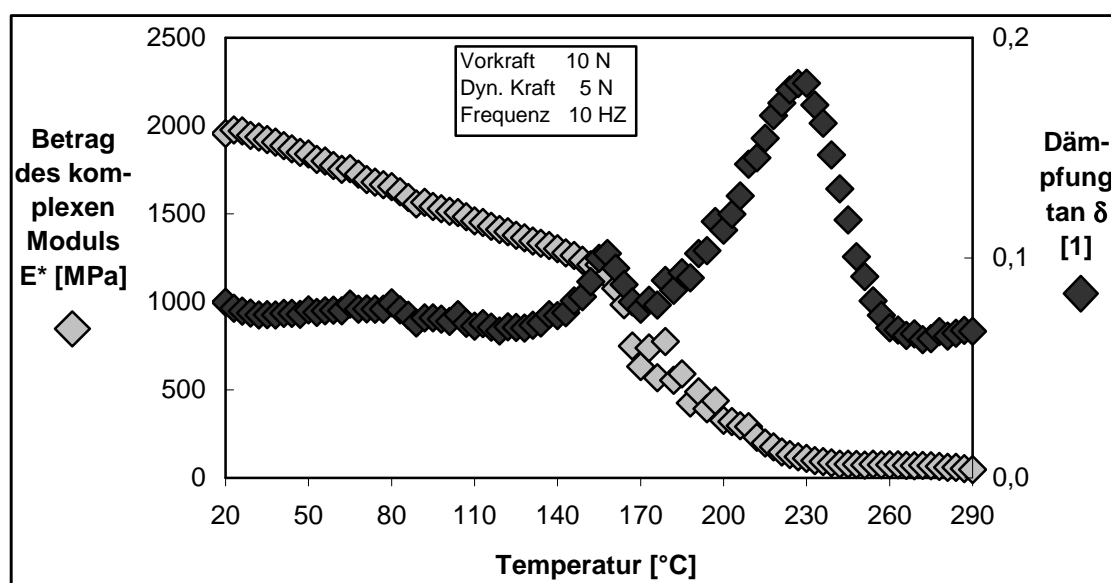
**Bild 6.55:** Vickers-Härte und Füllgehalt über die Länge einer SiC-gefüllten Probe

Bild 6.55 zeigt die Vickers-Härte einer mit 20 Volumenprozent Siliziumcarbid-gefüllten Probe zusammen mit dem Füllstoffgradienten über die Länge X der Probe. Diese Probe wurde 10 Minuten bei 5000 Upm zentrifugiert. Die Vickers-Härte war für die maximal mit Siliziumcarbid-gefüllten Bereiche mit etwa 620 MPa deutlich höher als bei den bisher untersuchten Füllgraden von bis zu 20 Volumenprozent. Die gute Korrelation zwischen der Vickers-Härte und dem Füllgrad für sowohl die Aramid als auch die Siliziumcarbid-gefüllten Verbundwerkstoffe lässt einen linearen Zusammen-

hang zwischen diesen beiden Größen vermuten, wie er schon früher für Polymerblends beobachtet wurde [128]. Dies wird in Kapitel 7 weiter untersucht.

### 6.4.3 Dynamisch-mechanische-Thermoanalyse

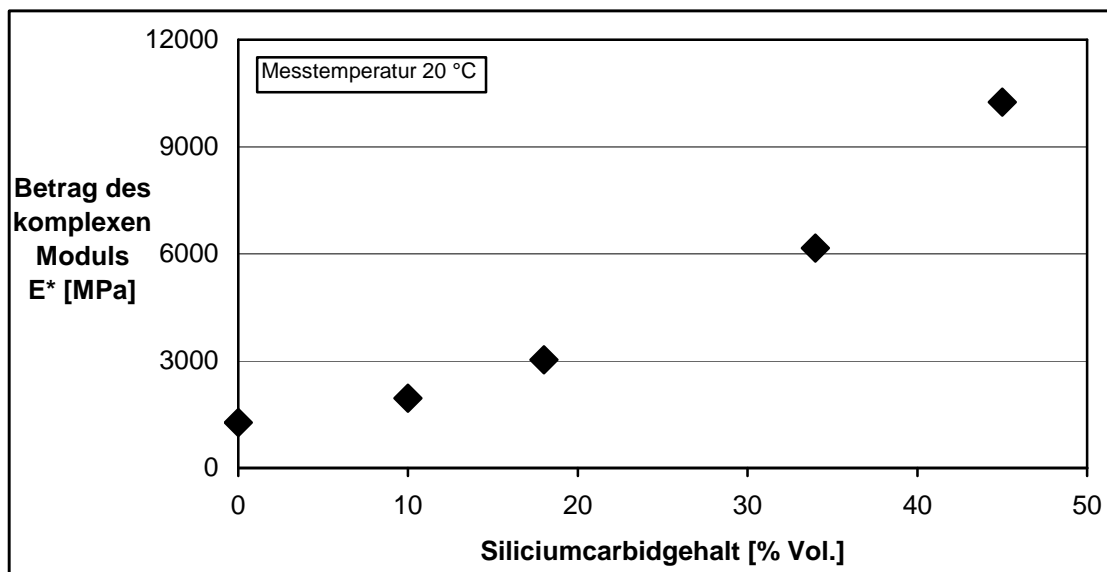
Die lokalen mechanischen Eigenschaften wurden mit DMTA Messungen bestimmt. Hierzu wurden 1 mm dicke Scheiben mit quasi konstantem Füllgehalt aus den gradierten Proben entnommen. An diesen wurden Drei-Punkt-Biege Experimente durchgeführt. Die Breite der Proben betrug hierbei 10 mm bei einem Auflageabstand von 16 mm. Eine Vorkraft von 10 N wurde mit einer dynamischen Kraft von 5 N und einer Frequenz von 10 Hz überlagert. Der komplexe Modul und der Verlustfaktor wurden in einem Temperaturbereich von 20 bis 300 °C aufgezeichnet. Diese Werte sind beispielhaft für eine Probe mit einem lokalen Füllstoffgehalt von 10 Volumenprozent SiC im Harzsystem B in Bild 6.56 dargestellt.



**Bild 6.56:** Betrag des komplexen Moduls  $E^*$  und Dämpfung  $\tan \delta$  einer lokal mit 10 Volumenprozent SiC-gefüllten Probe über der Temperatur

Die Messung zeigte eine Glasübergangstemperatur von 155 °C für diesen Verbund. Die Bestimmung konnte durch das deutliche Maximum der Dämpfungskurve und die klare Schulter in der Modulkurve relativ genau erfolgen. Es handelt sich hierbei um

einen typischen Wert für ein Hochtemperaturharz, welches bei 140 °C getempert wurde. Die Glasübergangstemperatur zeigt hier meist einen Vorlauf von ca. 30 °C [126]. Ab einer Temperatur von 180 °C begann sich das Harz zu zersetzen, wie aus dem erneuten Anstieg der Dämpfung und dem starken Abfallen des komplexen Moduls zu erkennen war.



**Bild 6.57:** Komplexer Modulus von SiC-gefüllten Proben über dem Füllstoffgehalt

Der Betrag des komplexen Moduls  $E^*$  bei 20 °C ist in Bild 6.57 über dem Füllgehalt von SiC von verschiedenen Proben aufgetragen. Hier fand man mit zunehmendem Füllgrad einen kontinuierlichen Anstieg des Moduls. So waren auch hier keine Eigenschaftssprünge für einen Gradientenwerkstoff mit einem kontinuierlichen Füllstoffgradienten zu erwarten, die zu einem Versagen führen könnten.



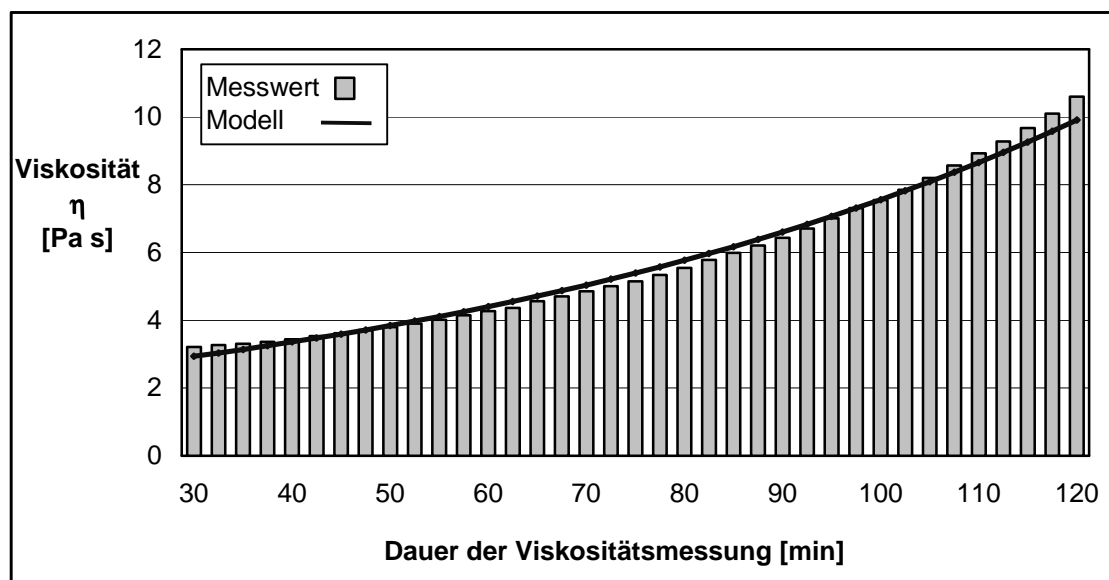
## 7 Diskussion und Modellierung

### 7.1 Einfluss von Gelierungsprozess und lokalem Füllgrad auf die Viskosität

Eine zentrale Basis für die spätere Simulation der Partikelbewegung während der Zentrifugation war die Viskosität des Harzsystems während des Aushärtens. Zunächst musste hier zwischen der Viskosität des reinen Harzes und der effektiven, lokalen Viskosität, welche die Partikelbewegung hemmt, unterschieden werden. Die Viskosität der reinen Harze stieg mit der Zeit an. Die lokale Viskosität wuchs mit zunehmendem Füllgrad. Um beide Phänomene zu untersuchen, wurden der Aushärteprozess der Harze A und B mittels Platte-Platte Viskositätsmessungen untersucht.

#### 7.1.1 Abhängigkeit der Viskosität vom Fortschritt des Gelierungsprozesses

Die Aushärtekurve des Harzsystems A bei Raumtemperatur wird in Bild 7.1 gezeigt. Neben den gemessenen Werten wurde auch der, nach der nach Wang modifizierten Arrhenius Formel (Kapitel 2.3), berechnete Verlauf der Viskosität dargestellt.

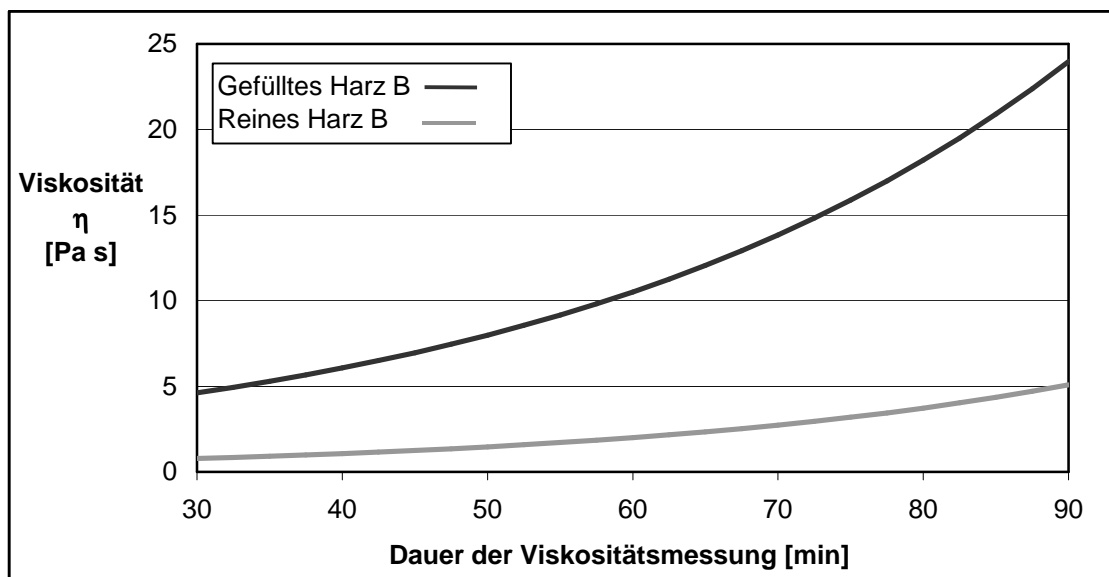


**Bild 7.1:** Viskositätsänderung des Harzsystems A während des Gelierens

Die Viskosität  $\eta$  des Harzes A folgte während des Aushärtens Gleichung (7.1). Die Korrelation zwischen den Messwerten und dem Modell war mit einem Bestimmtheitsmaß  $r^2$  von 0,98 gut. Nach dieser Gleichung wurde die Viskositätszunahme durch den Gelierungsprozess bei der Simulation der Partikelbewegung im Harz A berechnet. Dazu wurden die einzelnen Viskositätswerte logarithmiert und dann eine lineare Regression durchgeführt. Durch eine anschließende Potenzierung wurden die Parameter  $\eta_0$  und  $t_0$  erhalten.

$$\eta(t) = 1,956 \times e^{\frac{t}{4400 \text{ sec}}} \quad [\text{Pa s}] \quad (7.1)$$

Die modellierten Viskositäten des reinen und des mit 20 Volumenprozent Glaskugeln-gefüllten Harzes B werden in Bild 7.2 dargestellt. Die Viskositäten stiegen beim Gelieren schneller an als beim Harzsystem A. Gleichung (7.2) beschreibt den Anstieg der Viskosität  $\eta$  des reinen Harzes B beim Gelieren. Die Korrelation zwischen den Messwerten und dem Modell war mit  $r^2=0,997$  noch besser als bei dem Harz A.



**Bild 7.2:** Viskositätsänderung des reinen Harzsystems B während des Gelierens

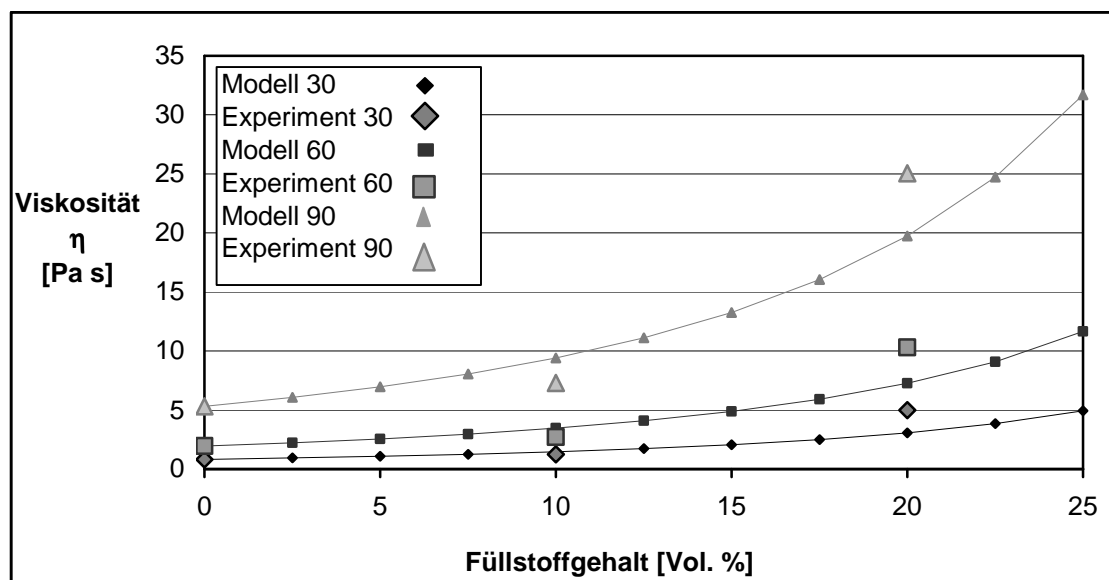
$$\eta(t) = 0,309 \times e^{\frac{t}{1950 \text{ sec}}} \quad [\text{Pa s}] \quad (7.2)$$

Gleichung (7.3) beschreibt den Anstieg der Viskosität  $\eta$  des mit 20 Volumenprozent Glaskugel-gefüllten Harzes B während des Gelierens. Die Übereinstimmung zwischen den Messwerten und dem Modell war mit  $r^2=0,995$  genauso gut wie bei dem reinen Harz B. Die Zeitkonstante der Aushärtung lag mit etwa 2150 Sekunden höher als beim reinen Harz B mit 1950 Sekunden, die Werte liegen jedoch noch in einem ähnlichen Bereich.

$$\eta(t) = 2,022 \times e^{\frac{t}{2150 \text{ sec}}} \quad [\text{Pa s}] \quad (7.3)$$

### 7.1.2 Abhängigkeit der Viskosität vom Füllgrad

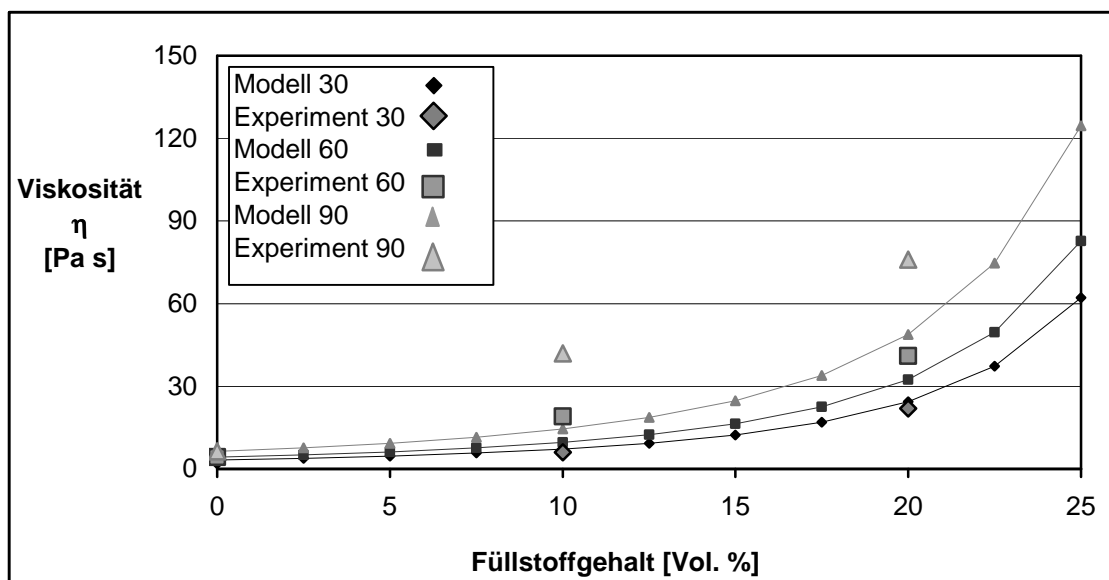
Zur Untersuchung des Anstiegs der Viskosität mit steigendem Füllgrad wurden rheologische Messungen des Harzes B mit einem mittleren Gehalt von 10 und 20 Volumenprozent Glaskugeln durchgeführt. In Bild 7.3 sind die Viskositäten des Harzsystems B in Abhängigkeit des Füllgrades nach einer Gelierungsdauer von 30, 60 und 90 Minuten, nach dem Brinkman Modell (vgl. Gleichung (2.4)) berechnet, dargestellt.



**Bild 7.3:** Lokale Viskosität des Glaskugel-gefüllten Harzsystems B über dem Füllgrad (Die Zahlen in der Legende geben die jeweilige Gelierungsdauer in Minuten an)

Als Basis der Berechnungen dienten die Reinharzviskositäten des Harzes B, die in Bild 6.26 dargestellt waren und der maximale Füllgrad von Harz B mit Glaskugeln von 51 Volumenprozent, der in Kapitel 6.1.1 bestimmt wurde. Des Weiteren wurden zum Vergleich die gemessenen Viskositäten aus den oben beschriebenen Untersuchungen des Harzsystems B ohne Füllstoffe und mit jeweils 10 und 20 Volumenprozent Glaskugeln gezeigt.

Die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den berechneten Kurven war für die Gelierdauer von 30 Minuten, besonders bei einem Füllgrad von 10 Volumenprozent, sehr gut. Auch bei einer Verzögerung von 60 Minuten war die Abweichung für 10 Volumenprozent Glaskugeln nur minimal, bei 20 Volumenprozent zeigte das Experiment erneut eine höhere Viskosität, als sie durch die Brinkman Gleichung vorhergesagt wurde. Die Abweichungen waren bei einer Gelierdauer von 90 Minuten am größten. Das Modell gab die Trends der Viskositäten der gefüllten Harze jedoch gut wieder, besonders bei kurzen Gelierdauern, so dass für sphärische und andere nicht faserförmige Füllstoffe die Brinkman Gleichung zur Berechnung der lokalen Viskosität in Abhängigkeit des lokalen Füllgrades in der Simulation zum Einsatz kommen wird.



**Bild 7.4:** Lokale Viskosität des CF-gefüllten Harzsystems B über dem Füllgrad (Die Zahlen in der Legende geben die jeweilige Gelierdauer in Minuten an)

In Bild 7.4 wurden analog zu Bild 7.3 die Viskositäten des Kohlenstofffaser-gefüllten Harzes A, berechnet nach der Brinkman Gleichung, sowie experimentell bestimmte Werte dargestellt. Die Berechnung basierte hierbei auf den Reinharzviskositäten, die in Bild 6.25 dargestellt wurden und dem maximalen Füllgrad, der in Kapitel 6.1.1 ermittelt wurde.

Die Übereinstimmung von Modell und Experimenten war bei einer Geliertdauer von 30 Minuten für alle Füllgrade hervorragend. Bei den nach 60 Minuten gemessenen Werten zeigten sich bei 20 Volumenprozent geringe Unterschiede. Die Differenz bei 10 Volumenprozent war größer. Lediglich bei einer Geliertdauer von 90 Minuten kam es zu massiven Unterschieden zwischen den gemessenen Werten und den berechneten Kurven. Diese Abweichungen bei einer Geliertdauer von 90 Minuten bedeuteten für die Anwendung des Brinkman Modells keine Einschränkung, da die größte gewählte Verzögerung bei den Zentrifugationsexperimenten mit dem Harz A 60 Minuten betrug.

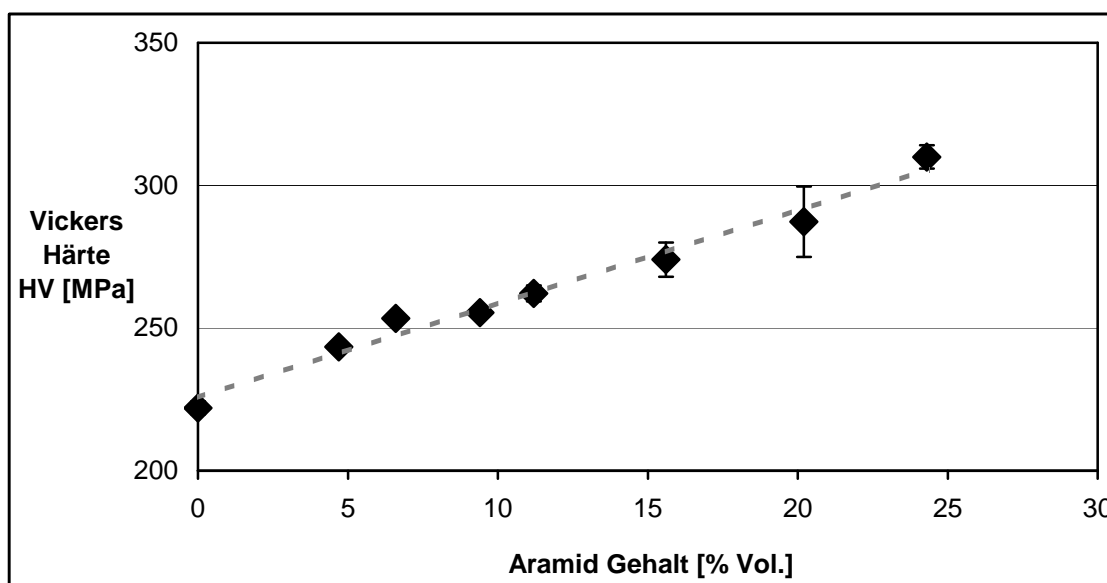
Die Kohlenstofffasern besaßen mit einem Aspektverhältnis von etwa 10 bereits einen deutlichen Fasercharakter. Dennoch gab das Modell die Trends der Viskosität in dem zur Zentrifugation genutzten Gelierungszeitraum ordentlich wieder. Darum wurde die Brinkman Gleichung auch für die Beschreibung der Viskositätserhöhung durch kurze Fasern für die Simulation der Partikelbewegung genutzt.

## 7.2 Bestimmung der Füllstoffverteilung aus Mikrohärtmessungen

### 7.2.1 Anwendung einer linearen Mischungsregel auf die Vickers-Härte

Die Korrelation der Vickers-Härte mit dem Füllgehalt ist in Bild 7.5 dargestellt. Der Anstieg der Härte mit dem Füllgrad ließ einen linearen Zusammenhang vermuten. Berechnete man mittels der linearen Regression eine Ausgleichsgerade für diese Mikrohärtewerte, erhielt man die Gleichung (7.4). Die Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Ausgleichsgeraden war mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r^2=0,96$  gut. Der Füllgrad  $\phi$  variierte in den Grenzen von 0 bis 0,25.

$$HV_{\text{Verbund}} = 329 \times \phi + 225 \quad [\text{MPa}] \quad (7.4)$$



**Bild 7.5:** Vickers-Härte von Aramid-gefüllten Harz B Proben über dem Füllgehalt

Zur Darstellung der Ergebnisse in Form einer linearen Mischungsregel für die totale Vickers-Härte von Polymerblends (vgl. Gleichung (2.5)) benötigt man allerdings die Vickers-Härte der Aramid Partikel. Diese ließ sich nur nach Gleichung (7.4) durch einsetzen von  $\phi=1$  errechnen, da sie messtechnisch nicht zugänglich war [129]. Die Partikel waren zu klein und unregelmäßig, um eine direkte Messung durchzuführen. Messungen an Fasern würden aufgrund von deren unterschiedlichen Mikrostrukturen

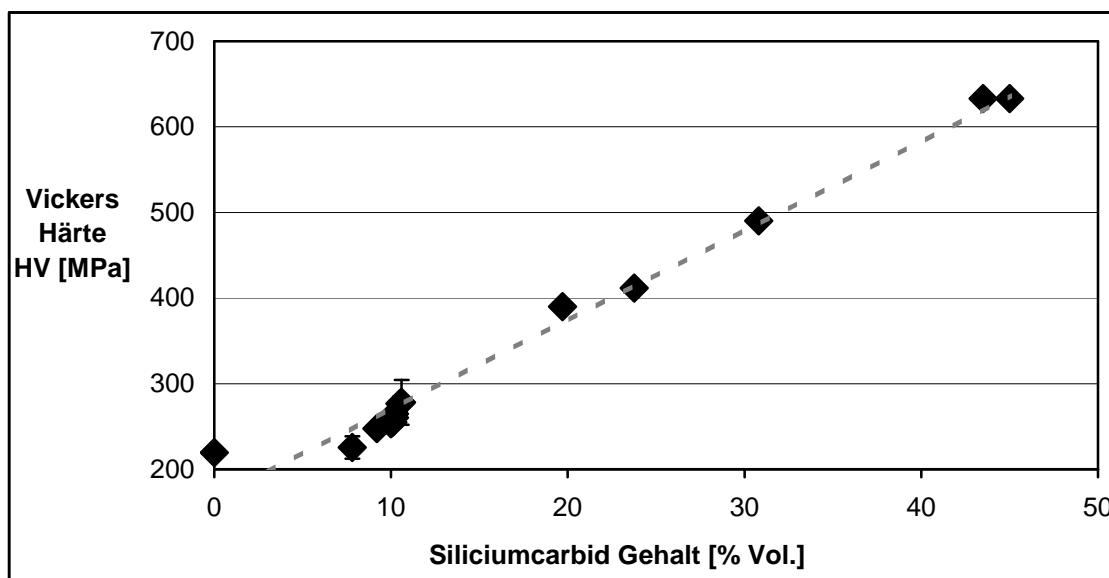
andere Werte ergeben. Die Vickers-Härte folgte aber trotzdem der in Gleichung (7.5) dargestellten linearen Mischungsregel für Füllgrade von 0 bis 25 Volumenprozent Aramid Partikeln im reinen Harzsystem B.

$$HV_{\text{Verbund}} = 554 \times \phi_{\text{Aramid}} + 225 \times (1 - \phi_{\text{Aramid}}) \quad [\text{MPa}] \quad (7.5)$$

In Bild 7.6 wurde die Vickers-Härte für SiC-gefüllte Proben über dem Füllgrad aufgetragen. Hier zeigte sich für einen Füllgehaltsbereich von etwa 10 bis 45 Volumenprozent ein linearer Zusammenhang, der in Gleichung (7.6) dargestellt wurde.

$$HV_{\text{Verbund}} = 1090 \times \phi + 154 \quad [\text{MPa}] \quad (7.6)$$

Der Korrelationskoeffizient  $r^2$  beträgt hier 0,99 für den Bereich von 10 bis 45 Volumenprozent Siliziumcarbid. Damit wurde eine gute Übereinstimmung mit der Mischungsregel für den oben angesprochenen Füllgehaltsbereich gefunden.



**Bild 7.6:** Vickers-Härte von SiC-gefüllten Proben über dem Füllgehalt

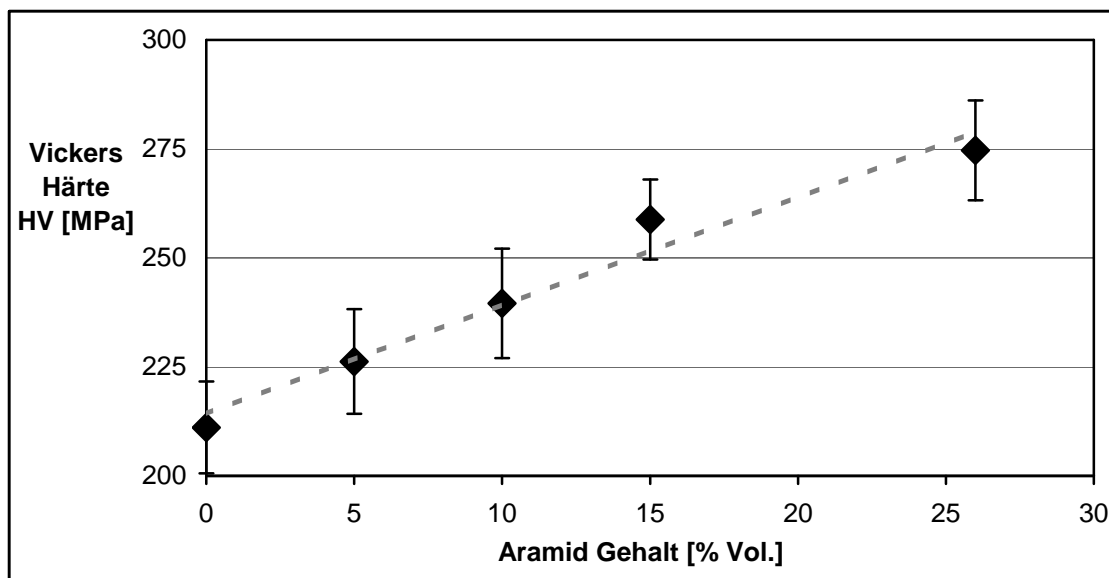
Weder das reine Harz B mit einer Vickers-Härte von 220 MPa, noch reines SiC mit einer Vickers-Härte von 31400 MPa lagen jedoch auf dieser Geraden. Besonders die

Abweichung für das reine SiC war gravierend. Dies passte jedoch zu Beobachtungen, dass bei Verbunden aus Polymeren und harten anorganischen Füllstoffen eine lineare Mischungsregel nur bedingt anwendbar war [82].

Die weitgehende Anwendbarkeit der linearen Mischungsregel ergab sich aus der Betrachtung des Verbundes als Mischung einer elastisch und plastisch deformierbaren Komponente, dem Harz, und einer gänzlich undeformierbaren Komponente, dem SiC. Der Anteil der komprimierbaren Komponente nahm mit zunehmendem SiC Füllgrad linear ab. Die gemessene Härte nahm dadurch linear zu.

### 7.2.2 Bestimmung der Aramidverteilung durch Mikrohärtmessungen

Zur Bestimmung der Füllstoffverteilung in Aramid-gefüllten Ringen und Laufrollen musste zunächst eine lineare Mischungsregel aufgestellt werden. Die bisherigen Mikrohärtmessungen der Aramid-gefüllten Verbunde wurden an Werkstoffen mit dem Harz B als Matrix durchgeführt, wohingegen die hier untersuchten Bauteile das Harz C als Matrix hatten. Die Messwerte sind in Bild 7.7 über dem Füllgrad aufgetragen.



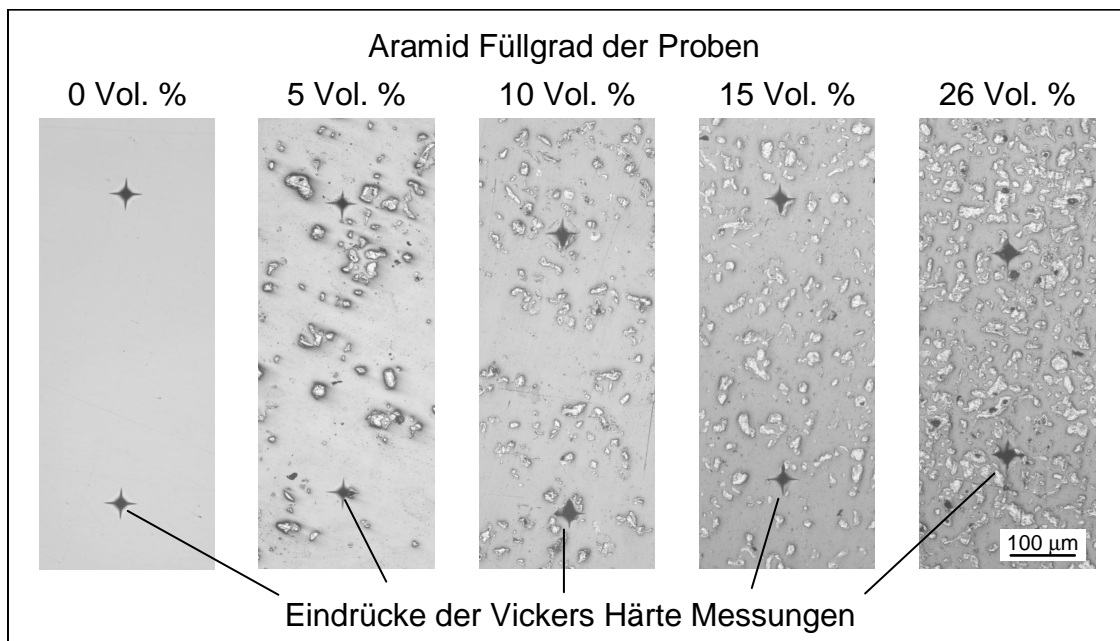
**Bild 7.7:** Vickers-Härte von Aramid-gefüllten Verbunden mit dem Harzsystem C als Matrix über dem Füllgehalt



Das Ergebnis der linearen Regression dieser Messwerte wird in Gleichung (7.7) dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Messwerten und der Gleichung war in diesem Fall mit einem Korrelationskoeffizienten  $r^2$  von 0,94 nicht ganz so gut wie bei den bisherigen Beispielen. Da hier nur eine begrenzte Anzahl Materialien ausgewertet werden konnte und die Korrelation in Bild 7.7 gut zu erkennen war, wurde diese Gleichung zur Bestimmung der Füllstoffverteilungen eingesetzt.

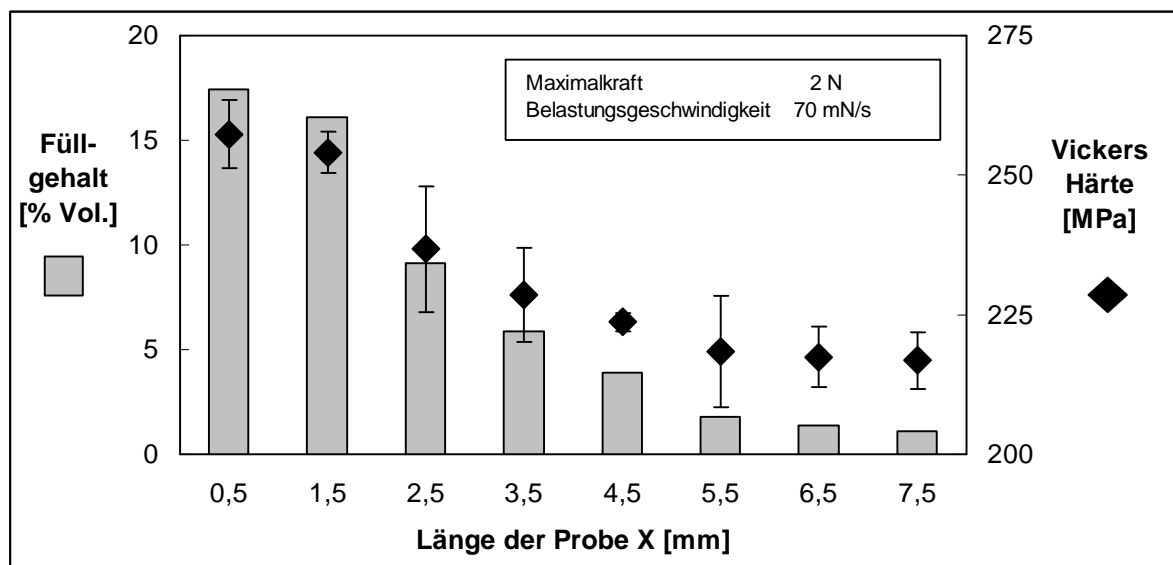
$$HV_{\text{Verbund}} = 249 \times \phi + 214 \quad [\text{MPa}] \quad (7.7)$$

Bild 7.8 zeigt die Eindrücke der Vickers-Härte Messungen bei den Verbundwerkstoffen, welche für die Erstellung der linearen Mischungsregel verwendet wurden. Gut sichtbar war die Zunahme des Füllgehalts der Proben. Die Unterschiede der Durchmesser der Eindrücke, die zur Errechnung der Vickers-Härte verwendet wurden, können hier erahnt werden.



**Bild 7.8:** Mikroskopische Darstellung der Mikrohärt Eindrücke in Verbunden aus Harz C und Aramid

Bild 7.9 zeigt die Füllstoffverteilung eines gradierten Gleitlager-Innenrings über der Wanddicke, wie sie aus der ebenfalls dargestellten Vickers-Härte ermittelt wurde.

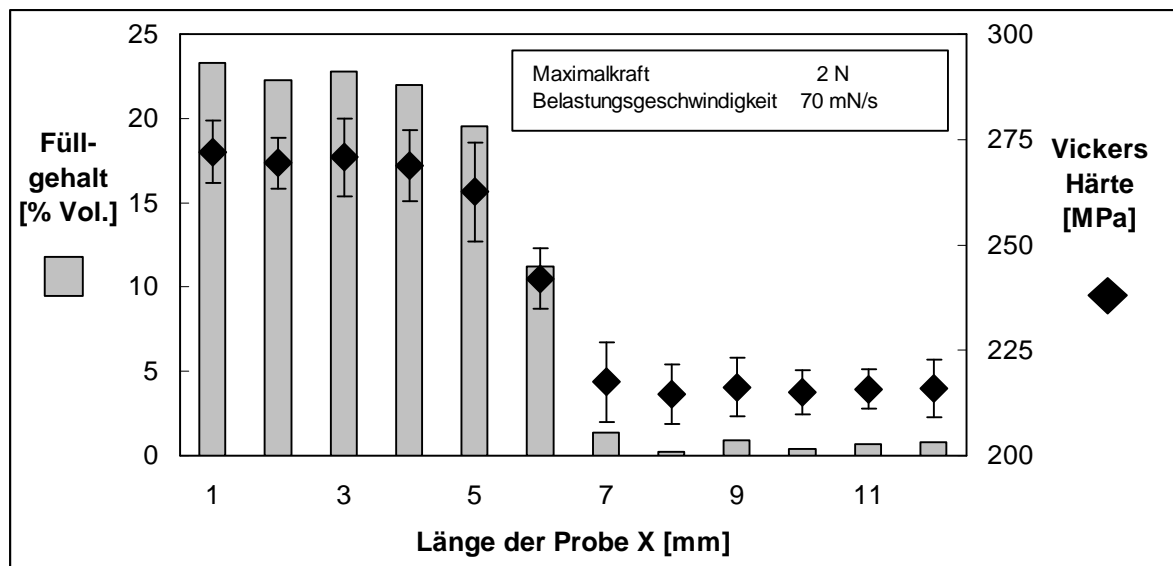


**Bild 7.9:** Berechnung der Füllstoffverteilung eines gradierten Gleitlager-Innenrings aus der Vickers-Härte

Zur Berechnung der Füllstoffverteilung aus der Vickers-Härte wurde Gleichung (7.7) verwendet. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten Füllstoffgehalt in Bild 7.9 und der mikroskopischen Darstellung des Rings in Bild 6.21. Der äußere Bereich der Probe ( $X = 0,5$  und  $1,5$  mm) war mit etwa 18 Volumenprozent Aramid relativ hoch gefüllt. Darauf folgte eine Übergangszone mit Füllgraden zwischen 5 und 10 Volumenprozent, die in einen Reinharzbereich überging. Es fielen beim Vergleich aber auch einige Abweichungen auf. Während in der Mikroskopie im inneren Bereich (Bild 6.21  $X = 5 - 7,5$  mm) keine Füllstoffe mehr sichtbar waren, wurden nach der Mikrohärtemethode noch 1 bis 3 Volumenprozent Aramid bestimmt. Des Weiteren wurde bei der Mikrohärtemethode nur ein gesamter Füllgrad des Rings von etwa 10 Volumenprozent ermittelt, wohingegen der Ring 15 Volumenprozent Aramid enthält.

Die Füllstoffverteilung in der Laufrolle, die mikroskopisch in Bild 6.22 gezeigt wurde, ist in Bild 7.10 dargestellt. Ebenfalls wurden die Vickers-Härte Werte, aus denen die Füllstoffverteilung berechnet wurde, dargestellt. Auch hier ergab sich wieder eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen der berechneten Verteilung und der Mikroskopie. Es zeigten sich aber auch hier wieder die gleichen Abweichungen, wie im vorherigen Beispiel, d. h. für die Reinharzzone wurde noch ein Füllgehalt von weni-

gen Volumenprozent bestimmt und der Gesamtfüllgrad war mit etwa 10 Volumenprozent zu niedrig.



**Bild 7.10:** Berechnung der Füllstoffverteilung aus einer gradierten Laufrolle aus der Vickers-Härte

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, dass die Vickers-Härte Messung zur Bestimmung der Füllstoffverteilung auf einem qualitativen Niveau gut geeignet ist, dass jedoch keine absoluten Werte erhalten werden können, da man mit einem Fehler von einigen Volumenprozent rechnen müsste. Ein Grund für diese Abweichungen könnten beispielsweise geringe Abweichungen beim Aushärten der komplexen Bauteile sein. Diese können zu Abweichungen der Mikrohärtigkeit im Vergleich zu den an einfachen Probenplatten gemessenen Werten führen.

### 7.3 Das Kovolumen von Füllstoffen

Häufig war der durch Zentrifugation erreichbare, maximale Füllgrad niedriger als dies zu erwarten war. Der maximale Füllgehalt bei den Aramid-gefüllten Gradientenwerkstoffen war beispielsweise mit etwa 25 Volumenprozent überraschend niedrig. Dies war auf die komplexe Oberflächenstruktur der Partikel zurückzuführen. Im Gegensatz zu beispielsweise SiC Partikeln konnten sich die Aramid Partikel ineinander verhaken und sich gegenseitig an einer weiteren Bewegung hindern. Außerdem werden die Unebenheiten und Löcher (siehe Bild 4.3) auf der Oberfläche mit Harz ausgefüllt, so dass um einen Partikel eine Harzblase entsteht, in die keine weiteren Partikel eindringen konnten.

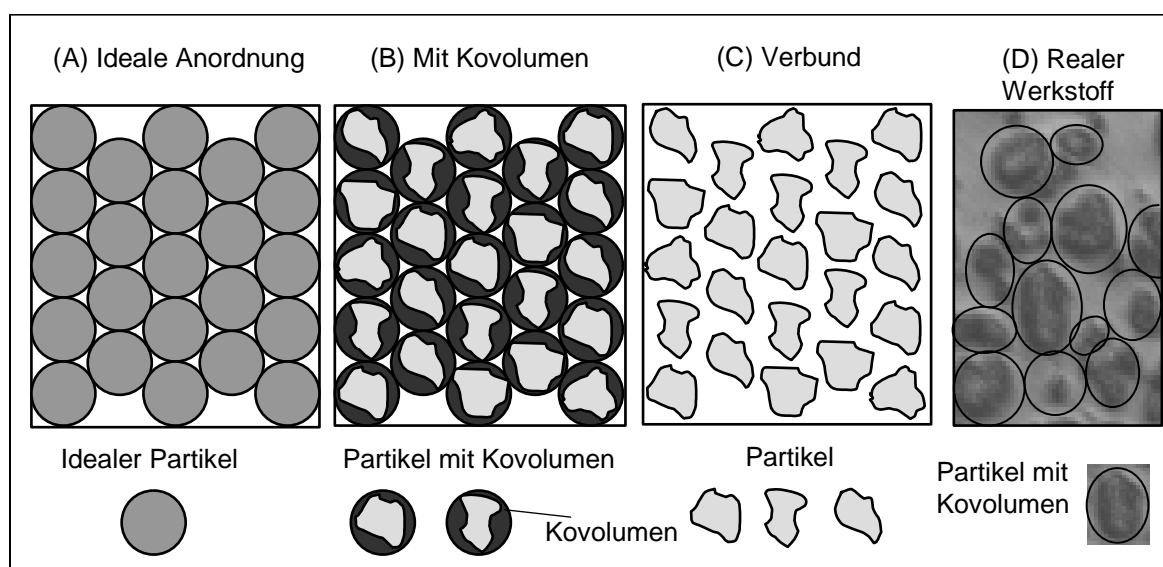
Ein ähnliches Phänomen ist von der Bewegung von Molekülen im gasförmigen Zustand bekannt [76]. Hier belegen lineare Moleküle durch eine schnelle Rotation ein zusätzliches Volumen zu ihrem eigentlichen Volumen, in dem sich keine anderen Moleküle aufhalten können. Dieses zusätzliche Volumen wird als Kovolumen bezeichnet. Da es sich hier ebenfalls um die Ausbildung eines Raumes um einen Partikel herum handelte, der nicht durch das Volumen des Partikels ausgefüllt wurde, jedoch auch anderen Partikeln nicht zur Verfügung stand, sollte hier ebenfalls von einem Kovolumen gesprochen werden.

Dieses Phänomen ist in Bild 7.11 skizziert. In einem Verbund mit einer idealen Packung (A) von Kugeln stoßen alle Kugeln aneinander. Es entsteht eine kubisch oder hexagonal dichteste Kugelpackung mit einer Raumausfüllung von 74 Volumenprozent. Bei einem Verbund mit realen, unregelmäßigen Partikeln wurde jeder Partikel von einer Matrixhülle umgeben, in die andere Partikel nicht eindringen konnten. Dieses Kovolumen ist hier dunkel dargestellt (B).

Die Kovolumina berührten sich, die einzelnen Partikel jedoch nicht notwendigerweise. Daraus resultierte ein geringerer realer Füllgehalt in einem Verbund mit unregelmäßig geformten Partikeln (C). In der Skizze betrüge der Füllgrad weniger als 50 Prozent in der Ebene. Dies würde beispielsweise einem maximal mit Siliziumcarbid-gefüllten Verbund entsprechen. Für die Aramidpartikel ergab sich eine noch geringere Abdeckung, wie in (D) gezeigt.

Im Rahmen früherer [26, 28, 123] Untersuchungen wurde auch bei faserartigen Füllstoffen eine starke Abhängigkeit des maximalen Füllgehalts vom Aspektverhältnis

gefunden. Je größer das Aspektverhältnis der Fasern war, desto geringer war der erreichbare maximale Füllgrad. So wurde für 130  $\mu\text{m}$  lange Fasern noch ein Füllgrad von 36 Volumenprozent erreicht, bei eigenen Voruntersuchungen konnte jedoch 1 Volumenprozent an 6 mm langen Fasern nicht mehr in das Harz eingemischt werden. Ein analoger Befund zeigte sich auch bei den Schüttdichten von losen Fasern. Eine Type mit einer Faserlänge von 110  $\mu\text{m}$  hatte eine Schüttdichte von 840 g/l, wohingegen eine andere Type mit einer Faserlänge von 8 mm nur noch eine Schüttdichte von 9 g/l aufwies [130]. Deswegen muss auch für Fasern unterschiedlicher Länge ein variables Kovolumen diskutiert werden.



**Bild 7.11:** Reduzierter Füllgehalt durch das Kovolumen

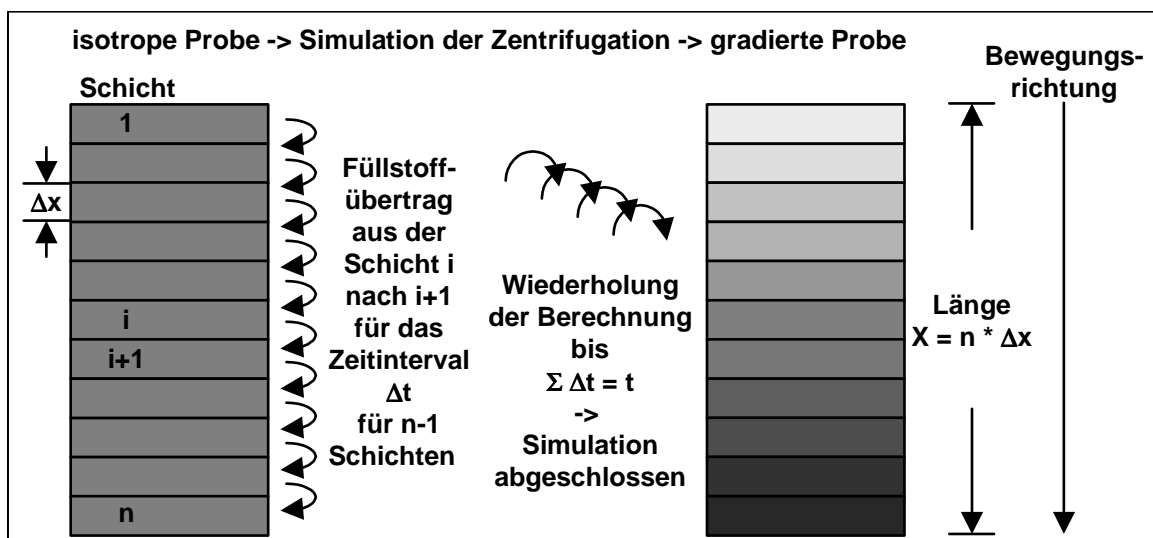
Es kann allerdings noch ein weiterer Effekt zur Bildung von Harzblasen um die Füllstoffe und somit zum Anstieg des Kovolumens führen. An der Oberfläche der Füllstoffe kann die Reaktionskinetik des Harz-Härter-Gemisches verändert werden. Dies kann durch eine reaktivere Harz- bzw. Härterkomponente geschehen, die als Schichte auf die Füllstoffe aufgebracht wurde oder aber durch eine hohe spezifische Oberfläche mit einer katalytischen Wirkung. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit würde somit zur Bildung einer Harzblase führen, die bereits fester ist als das weiter entfernte Harz und somit eine Annäherung der Partikel bis zum Kontakt verhindert.

## 7.4 Simulation der Partikelbewegung während der Zentrifugation

### 7.4.1 Aufbau des Modells zur Simulation der Partikelbewegung

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Software zur Simulation der Partikelbewegung während der Zentrifugation basierte auf mehreren Ansätzen. Die von Watanabe übernommene Gleichung (2.7) [84, 85] beschrieb die Partikelbewegung während der Zentrifugation von Keramikpartikeln in einer Metallschmelze. Einige der Einflussgrößen wie Drehzahl und Partikeldurchmesser konnten direkt übernommen werden. Andere Aspekte konnten nicht übernommen werden. Für die Beschreibung der lokalen Viskosität des Gemisches während der Zentrifugation wurden die Ansätze von Brinkman [77] für die Füllgradabhängigkeit und von Wang [75] für die Aushärtungsabhängigkeit in Gleichung (7.8) kombiniert. Der Aufbau des Modells ist in Bild 7.12 skizziert. Die lokale Viskosität während der Zentrifugation wurde für die Simulation in Abhängigkeit von dem lokalen Füllgrad und der Dauer der Gelierung nach Gleichung (7.8) beschreiben.

$$\eta(\phi, t) = \eta_0 \times \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{2,5}} \times e^{\frac{t}{t_0}} \quad (7.8)$$



**Bild 7.12:** Ablauf der Simulation der Partikelbewegung

Die Probe, deren Füllstoffverteilung simuliert werden sollte, wurde in einen linearen Stapel von  $n$  dünnen Schichten mit der Schichtdicke  $\Delta x$  aufgeteilt. Die Summen der Schichten ergab die Gesamtlänge  $X$  der Probe. Die anderen Raumrichtungen wurden nicht betrachtet, da sich die Partikel während der Zentrifugation nur in eine Richtung bewegten. Die Bewegungsrichtung wurde so definiert, dass sich die Partikel beginnend von Schicht eins in Richtung zu Schicht  $n$  bewegten. Ein Partikelfluss war immer nur zwischen zwei benachbarten Schichten von einer Schicht  $i$  in eine Schicht  $i+1$  möglich. Zu Beginn der Simulation mussten die Dicke und Anzahl der Schichten definiert werden.

Es wurden die folgenden Randbedingungen für die Simulation bestimmt:

- Zum Start der Simulation besaßen alle Schichten den gleichen Füllgrad.
- Aus einer Schicht konnten nicht mehr Partikel in die nächste Schicht weitergegeben werden, als sich aktuell in dieser Schicht befanden.
- In einer Schicht konnten sich nicht mehr Partikel bewegen, als der maximale Füllgrad des jeweiligen Füllstoffes, unter Berücksichtigung des Kovolumens, es erlaubte.
- Alle Schichten  $\Delta x$  sind gleich dick und ergeben in Summe die Gesamtdicke der Probe.
- Alle Zeitintervalle  $\Delta t$  sind gleich lang und ergeben in Summe die Gesamtdauer der Zentrifugation
- Die gesamte Füllstoffmenge ist während der Simulation konstant.

Für den Verlauf der Simulation der Partikelbewegung wurde beginnend bei der Schicht 1 der Anteil der Füllstoffe berechnet, der sich während eines kurzen Zeitintervalls  $\Delta t$  in die folgende Schicht 2 bewegte. Die folgenden Gleichungen galten für alle Partikelbewegungen von einer Schicht  $i$  in die nächste Schicht  $i+1$ , so dass hier der allgemeine Fall beschrieben wurde. Dazu wurde nach Gleichung (2.7) unter Berücksichtigung von (7.8) die Weglänge  $\Delta l_i$  nach (7.9) berechnet, um die sich ein Partikel unter den lokalen Bedingungen, d. h. seines Schicht - Füllgrades und des Gelierungsgrads des Harzes - während des Zeitintervalls  $\Delta t$  bewegen wird.

$$\Delta l_i = v_i \times \Delta t \quad (7.9)$$

Danach wurde der Anteil der Partikel, die sich in die nächste Schicht bewegten, definiert als der Quotient aus der soeben berechneten Weglänge  $\Delta l_i$  und der Schichtdicke  $\Delta x$ , multipliziert mit dem lokalen Füllgrad  $\phi_i$  der Schicht (7.10). Bevor der Materialübertrag vorgenommen wurde, musste die Einhaltung der oben definierten Randbedingungen überprüft werden und  $\Delta\phi_i$  gegebenenfalls angepasst werden.

$$\Delta\phi_i = \phi_i \times \frac{\Delta l_i}{\Delta x} \quad (7.10)$$

Daraufhin wurde der Materialübertrag der Schicht  $i$  abgezogen und der Schicht  $i+1$  zugerechnet. Dieser Vorgang wurde  $n-1$  mal wiederholt, von der Schicht 1 in die Schicht 2, über alle Schichten  $i$  in  $i+1$ , bis hin zu  $n-1$  nach  $n$ . Um die jeweiligen Weglängen  $\Delta l_i$  korrekt zu berechnen, wurden die Füllgrade nach den jeweiligen Materialübergängen in einem zweiten Schichtenstapel gespeichert. Sonst hätte der bereits erfolgte Übergang aus einer Schicht  $i$  nach  $i+1$  den Übergang von der Schicht  $i+1$  nach  $i+2$  beeinflusst, da der Füllgrad der Schicht  $i+1$  bereits um  $\Delta\phi_i$  erhöht worden wäre. Dies durfte jedoch nicht passieren, da alle Übergänge im gleichen Zeitintervall  $\Delta t$  stattfanden und sich deswegen nicht beeinflussen durften.

Nach der Berechnung aller Materialübergänge von einer Schicht in die nächste während des ersten Zeitintervalls  $\Delta t$ , wurden die Inhalte des zweiten Stapels in den ersten Stapel zurück übertragen. Damit war die Berechnung der Bewegung für das erste Zeitintervall  $\Delta t$  beendet.

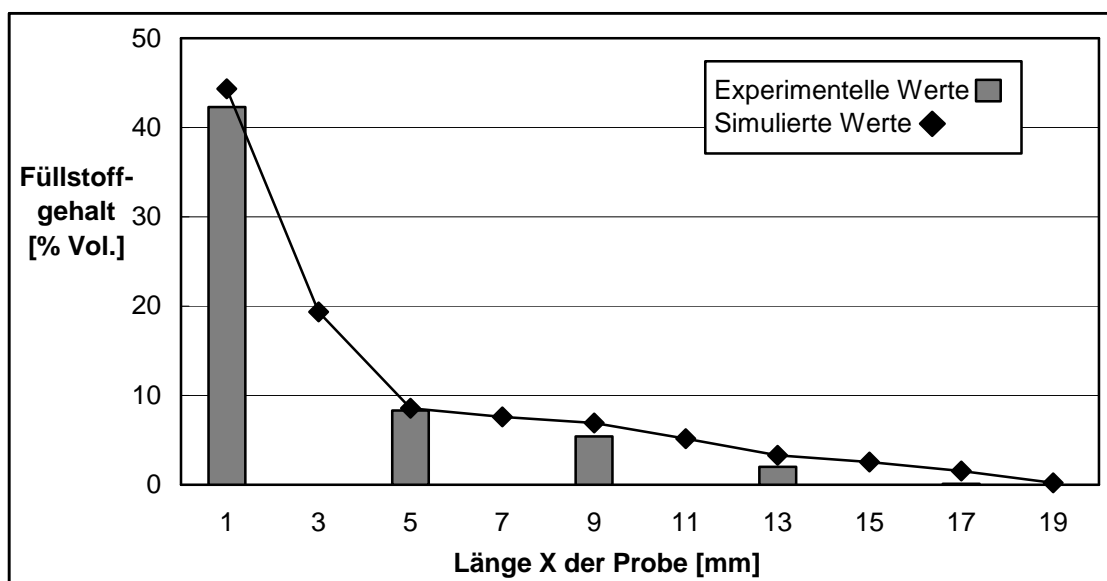
Nach der Berechnung der Partikelbewegung im ersten Zeitintervall  $\Delta t$  wurde der Prozess wie oben beschrieben für das nächste Zeitintervall durchgeführt. Nach der Wiederholung dieser Berechnungen für alle Zeitintervalle war die Simulation beendet und das Ergebnis wurde ausgegeben.

Neben den bereits beschriebenen Größen wurden auch noch die Partikeldichte, eine reduzierte Partikeldurchmesserverteilung, die Dichte der Matrix, der Abstand der Schicht  $i$  von der Drehachse und die Drehzahl in der Simulation berücksichtigt (vgl. Gleichung (2.7)).



#### 7.4.2 Simulation der Bewegung von Glaskugeln in Harz A

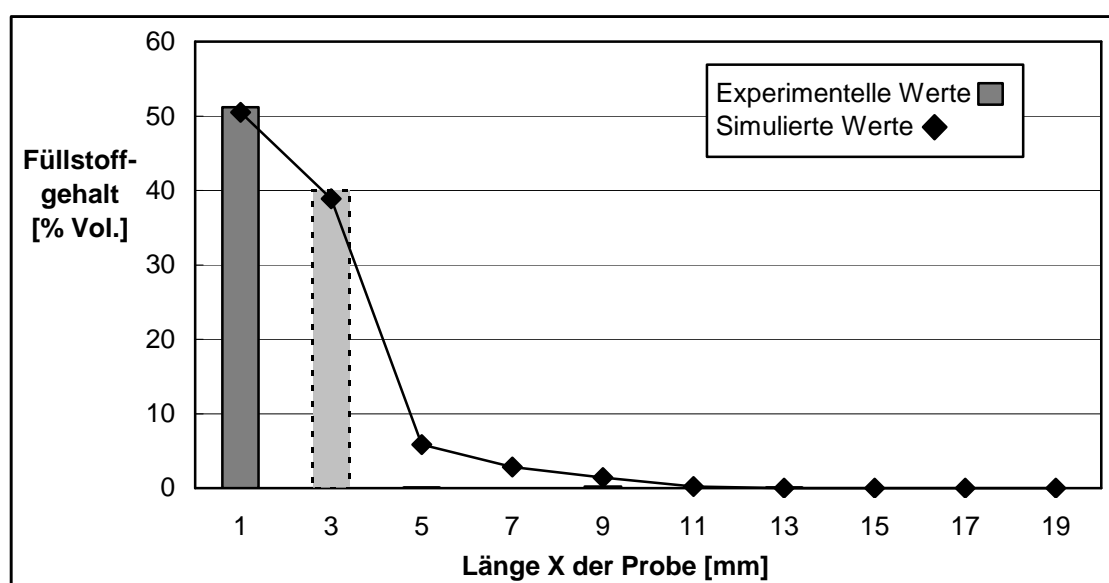
Abhängig von der Drehzahl stellten sich durch die Zentrifugation von Glaskugeln in Harz A unterschiedliche Füllstoffverteilungen in den Proben ein. Bei einer Drehzahl von 500 Upm ergab sich eine kontinuierliche Abnahme des Füllstoffgehalts über die Länge der Probe, wobei der äußerste Bereich hoch gefüllt war. Bei einer Drehzahl von 1000 Upm sammelten sich alle Füllstoffe in einer sehr dicht gepackten Schicht am Boden der Probe, während der obere Teil aus reinem Harz bestand (siehe Bild 6.7). Die Ergebnisse für die Simulation der Partikelbewegung zusammen mit den experimentell bestimmten Werten sind für eine Drehzahl von 500 Upm in Bild 7.13 dargestellt. Die Simulation wurde mit 20 Schichten einer Dicke von 1 mm und 20 Zeitintervallen mit einer Dauer von 30 Sekunden durchgeführt.



**Bild 7.13:** Vergleich von experimenteller und berechneter Füllstoffverteilung einer bei 500 Upm zentrifugierten Probe mit Glaskugeln als Füllstoff in Harz A

Es fand sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der Simulation und den experimentell bestimmten Werten über die gesamte Länge der Probe. Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment waren in allen Fällen kleiner als zwei Volumenprozent. Durch das Sägen der Probe zur Bestimmung der Füllstoffverteilung gingen zwischen den 2 mm dicken Scheiben jeweils 2 mm dicke Bereiche

verloren (siehe Bild 4.4 (V)). Deswegen konnten den simulierten Werten nur für jede zweite 2 mm Schicht experimentelle Werte zum Vergleich gegenübergestellt werden. In Bild 7.14 sind die Ergebnisse der Zentrifugation mit 1000 Upm dargestellt. Auch hier fand die Simulation mit 20 Schichten einer Dicke von 1 mm und 20 Zeitintervallen einer Dauer von 30 Sekunden statt. Es stellte sich eine Phasentrennung in einen unteren, maximal gefüllten Bereich und einen oberen Reinharzbereich ein. Simulation und Experiment stimmten hier sehr gut überein. Der berechnete Wert von 40 Volumenprozent Füllstoffen bei 3 Millimetern wird durch mikroskopische Untersuchungen bestätigt. Er konnte jedoch aufgrund der oben angesprochenen Probenpräparation für die Dichtebestimmung nicht gemessen werden. Die einzige echte Abweichung wurde bei der Schicht mit  $X = 5$  mm gefunden. Hier waren mikroskopisch keine Partikel mehr nachweisbar. Die Abweichung betrug aber auch hier nur etwa 5 Volumenprozent.



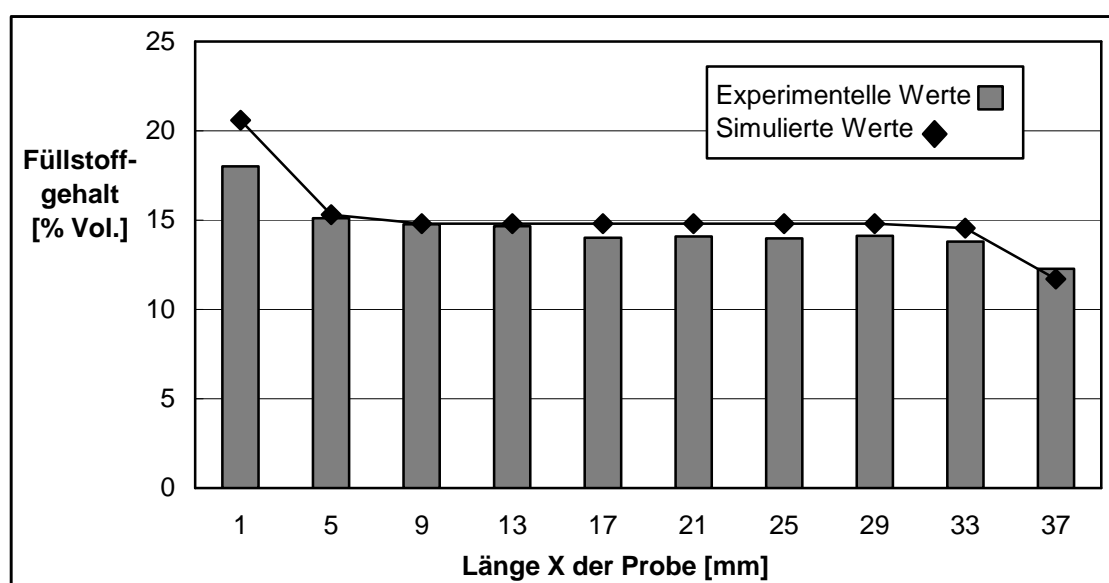
**Bild 7.14:** Vergleich von experimenteller und berechneter Füllstoffverteilung einer bei 1000 Upm zentrifugierten Probe mit Glaskugeln als Füllstoff in Harz A

Zusammenfassend war Übereinstimmung zwischen der Simulation und den experimentell bestimmten Füllstoffverteilungen für die Zentrifugation von Glaskugeln in Harz A sehr gut. Die Anwendbarkeit der Simulation für sphärische Füllstoffe scheint also gegeben zu sein.

### 7.4.3 Simulation der Bewegung von Kohlenstofffasern in Harz A

Bei der Zentrifugation von Kohlenstofffasern in Harz A mit Drehzahlen von 1000 Upm bis 4000 Upm wurde eine breite Variation an unterschiedlichen Füllstoffverteilungen gefunden (siehe Kapitel 6.1.1). Bei der hier betrachteten Zentrifugationsverzögerung von 60 Minuten ergaben sich Varianten von einer fast konstanten Füllstoffverteilung bei 1000 Upm bis hin zu einer Trennung der Probe in einen maximal gefüllten Bereich und eine Reinharzzone bei 4000 Upm.

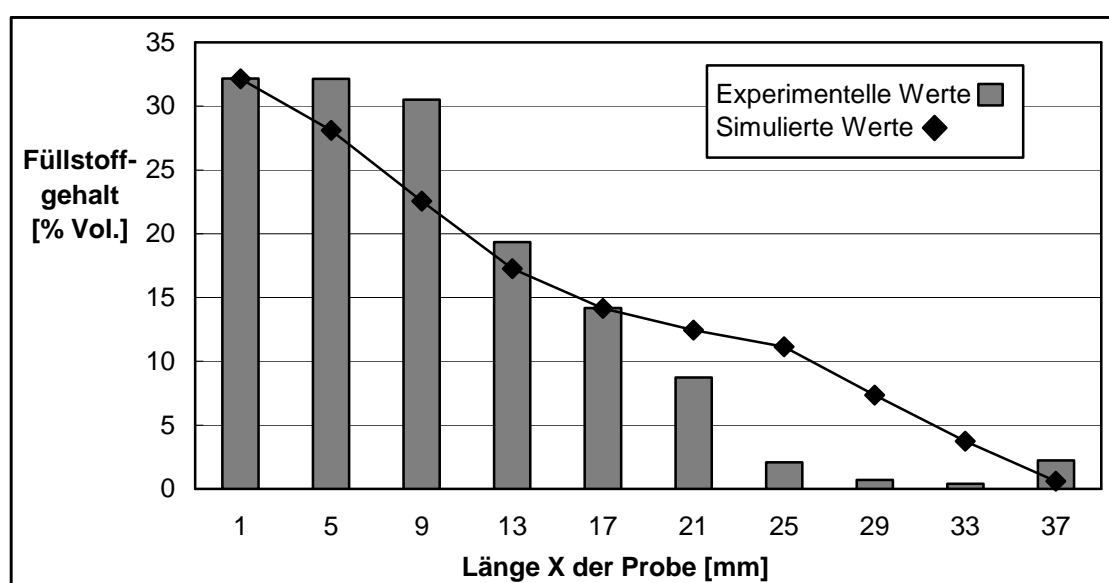
Die Ergebnisse für die Simulation der Partikelbewegung zusammen mit den experimentell bestimmten Werten sind für eine Drehzahl von 1000 Upm in Bild 7.15 dargestellt. Die Simulation wurde mit 20 Schichten einer Dicke von 2 mm und 20 Zeitintervallen einer Dauer von 30 Sekunden durchgeführt. Bei der Simulation wurde nicht mit dem Durchmesser der Fasern gerechnet, sondern es wurde zusätzlich ein Formfaktor zur Beschreibung des Einflusses der Fasergeometrie eingeführt. Der Faserdurchmesser wurde damit multipliziert. Im Rahmen einer Parameterstudie zeigten sich die besten Übereinstimmungen für einen Formfaktor von vier [131]. Dieser Formfaktor wurde für alle Simulationen der Bewegung von Kohlenstofffasern verwendet.



**Bild 7.15:** Vergleich von experimenteller und berechneter Füllstoffverteilung einer bei 1000 Upm zentrifugierten Probe mit Kohlenstofffasern als Füllstoff in Harz A

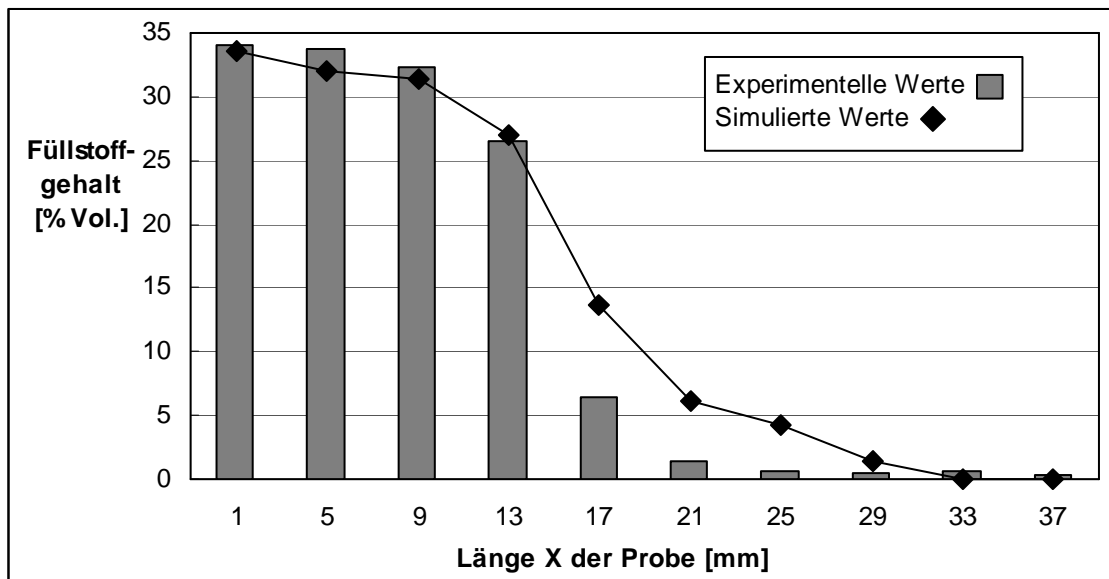
Die Übereinstimmung zwischen der Simulation und der Modellierung war bei einer Drehzahl von 1000 Upm sehr gut. Die größte Abweichung ergab sich in der innersten Schicht mit etwa 2 Volumenprozent. Alle anderen Abweichungen waren kleiner als 1 Volumenprozent.

Die Ergebnisse für die Simulation der Partikelbewegung sind zusammen mit den experimentellen Werten für eine Drehzahl von 2000 Upm in Bild 7.16 dargestellt. Die Parameter der Simulation wurden genauso wie bei der Drehzahl von 1000 Upm gewählt.



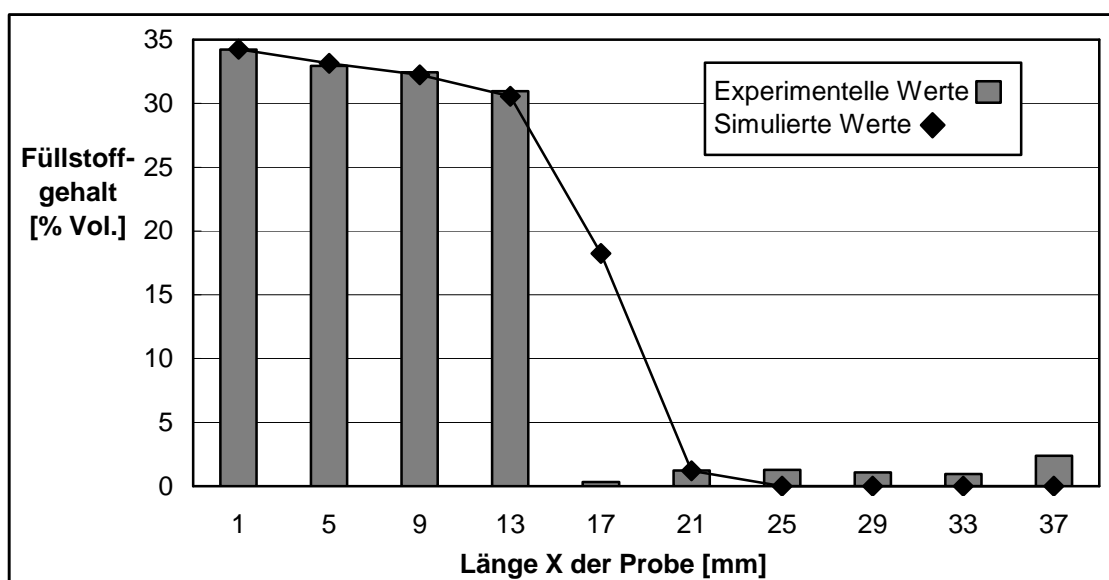
**Bild 7.16:** Vergleich von experimenteller und berechneter Füllstoffverteilung einer bei 2000 Upm zentrifugierten Probe mit Kohlenstofffasern als Füllstoff in Harz A

Die Übereinstimmung zwischen der Simulation und den experimentellen Werten war für eine Drehzahl von 2000 Upm deutlich schlechter als bei 1000 Upm. Die untere Zone bei  $X = 1 - 5$  mm, der mittlere Bereich von  $X = 13 - 17$  mm und die obere Zone bei  $X = 33 - 37$  mm zeigten jedoch nur Abweichungen bis zu vier Volumenprozent. Die anderen Bereiche zeigten deutliche Abweichungen zwischen den realen Proben und der Simulation. Insgesamt bewegten sich die Partikel in den Proben deutlich schneller, als dies durch die Simulation dargestellt wurde. Diese Abweichung lag jedoch wahrscheinlich nicht an einem Fehler in der Simulation, sondern an der niedrigen Viskosität der realen Probe (Tabelle 6.1) im Vergleich zu den anderen Proben.



**Bild 7.17:** Vergleich von experimenteller und berechneter Füllstoffverteilung einer bei 3000 Upm zentrifugierten Probe mit Kohlenstofffasern als Füllstoff in Harz A

Die Füllstoffverteilungen von Simulation und Experiment sind für eine Drehzahl von 3000 Upm in Bild 7.17 zusammen dargestellt. Die Parameter der Simulation wurden genauso wie bei der Drehzahl von 1000 Upm gewählt.



**Bild 7.18:** Vergleich von experimenteller und berechneter Füllstoffverteilung einer bei 4000 Upm zentrifugierten Probe mit Kohlenstofffasern als Füllstoff in Harz A

Die Ergebnisse für die Simulation der Partikelbewegung sind mit der realen Füllstoffverteilung für eine Drehzahl von 4000 Upm in Bild 7.18 gezeigt. Es wurden die gleichen Parameter für die Simulation wie bei einer Drehzahl von 1000 Upm gewählt.

Bei einer Drehzahl von 3000 Upm zeigte sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Füllstoffverteilungen. Bis auf den Bereich bei  $X = 17 - 25$  mm waren alle Abweichungen kleiner als 1 Volumenprozent. Eine ähnlich gute Korrelation zwischen Simulation und Experiment wurde für die Zentrifugation bei 4000 Upm gefunden. Hier gab es nur im Bereich  $X = 17$  mm eine größere Abweichung, sonst waren ebenfalls fast alle Differenzen kleiner als 1 Volumenprozent.

Für den Formfaktor für die Simulation der Kohlenstofffasern wurde keine einfache physikalische Erklärung gefunden. Fasern bewegen sich schneller als Kugeln mit dem gleichen Durchmesser, so dass die Einführung eines Formfaktors nötig war [131]. Da der Durchmesser quadratisch in die Gleichung für die Geschwindigkeit der Füllstoffe während der Zentrifugation einging (2.7), ergab sich durch den Faktor vier eine sechzehnfach schnellere Bewegung. Dieser Wert von sechzehn lag in der Größenordnung des Aspektverhältnisses der Kohlenstofffasern von etwa zehn, wodurch sich ein möglicher Zusammenhang zeigt.

Das hier entwickelte Modell eignete sich also sehr gut für die Beschreibung der Partikelbewegung während der Zentrifugation. Sowohl für sphärische Partikel, wie die Glaskugeln, als auch für Füllstoffe mit einem deutlichen Aspektverhältnis, wie die Kohlenstofffasern, ergab sich insgesamt eine sehr gute Korrelation zwischen der Simulation und den Experimenten. Das einzige Beispiel mit einer größeren Abweichung der beiden Füllstoffverteilungen bei der Zentrifugation der Kohlenstofffasern bei 2000 Upm war auf eine Ungenauigkeit der Temperatursteuerung und damit der Viskosität zurückzuführen. Der Fehler war also mehr auf die Präparation der realen Probe zurückzuführen, als auf ein Problem der Simulation. Die generelle Anwendbarkeit der Simulation wurde dadurch nicht in Frage gestellt.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Zentrifugation eine geeignete Methode zur Herstellung Epoxidharz-basierender Gradientenwerkstoffe ist. Dabei wurde ein breites Spektrum an Füllstoffen untersucht. Es kamen kurze Kohlenstoff- und Glasfasern zum Einsatz, sowie polymere Aramid Partikel und keramische Siliziumcarbid und Wollastonit Partikel. Bei einer entsprechenden Wahl der Zentrifugationsparameter wie Drehzahl, Viskosität des Harzes und Dauer der Zentrifugation ließen sich unterschiedlichste Füllstoffverteilungen kontrolliert einstellen. Diese umfassten Varianten von der homogenen Verteilung über eine kontinuierlich gradierte Änderung des Füllstoffgehalts bis hin zu einer vollständigen Separation der Probe in einen Reinharzbereich und einen maximal gefüllten Bereich.

Es wurde ein Modell zur Beschreibung der Partikelbewegung während der Zentrifugation entwickelt. Darauf basierend wurde zur Simulation ein Softwaretool programmiert. Bei der Simulation der Partikelbewegung von Glaskugeln und kurzen Kohlenstofffasern wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den durch Simulation berechneten Füllstoffverteilungen gefunden.

Durch die Zentrifugation ließen sich in den äußeren Bereichen der Proben deutlich höhere Füllgrade erzielen, als dies durch konventionelle Vakuummischtechnik möglich gewesen wäre. Bei Aramid und Kohlenstofffaser-gefüllten Verbunden zeigten die maximal gefüllten Zonen der Gradientenwerkstoffe eine deutlich höhere Verschleißfestigkeit als analoge maximal isotrop gefüllten Proben. Diese Optimierung durch Gradierung ließ sich auch für Verbunde mit der trockenschmierenden Füllstoffkombination aus Aramid und Graphit zeigen.

Für die Untersuchung der Schlagzähigkeit wurde ein neues Werkzeug zur Herstellung maximal gefüllter Proben durch Zentrifugation entwickelt. Es zeigte sich bei allen Füllstoffen ein starker Abfall der Schlagzähigkeit durch die Zugabe von Füllstoffen. Die Erhöhung des Füllgrades bis zum maximalen Füllgrad brachte jedoch nur noch eine geringe Reduzierung der Schlagzähigkeit mit sich.

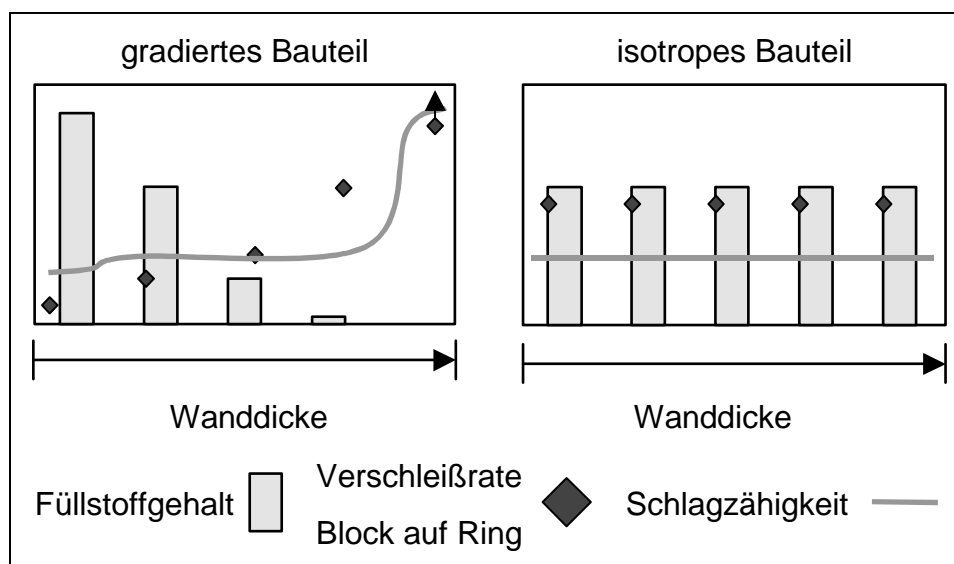
Für die Vickers-Härte wurde bei Aramid und Siliziumcarbid-gefüllten Werkstoffen die Anwendbarkeit einer linearen Mischungsregel zwischen der Härte und dem Füllstoffgehalt für die jeweiligen Füllbereiche gezeigt. Basierend darauf wurde für Aramid-

gefüllte Verbunde eine Methode zur qualitativen Bestimmung der Füllstoffverteilung durch Vickers-Härte Messungen entwickelt.

Die Verbesserung der Verschleißfestigkeit durch die Gradierung konnte auf Gleitlager-Innenringe mit einer, durch Zentrifugation hoch gefüllten äußeren Zone, übertragen werden. Diese zeigten in Gleitverschleißexperimenten eine höhere Verschleißfestigkeit als vergleichbare isotrope Werkstoffe. Dies galt sowohl für die keramischen Füllstoffe Siliziumcarbid und Wollastonit, als auch für Aramid und eine Aramid-Graphit Füllstoffkombination.

Als weitere Demonstrator Bauteile wurden Laufrollen mit der gleichen Geometrie wie kommerziell erhältliche Rollen hergestellt. Diese Rollen wurden mit einem kontinuierlichen Aramid Gradienten in der polymeren Zone um den Stahlkern gefertigt.

Die funktionelle Optimierung der Werkstoffe durch einen Füllstoffgradienten soll durch die Gegenüberstellung eines gradierten mit einem isotropen Bauteilquerschnitt demonstriert werden. Die Werkstoffe sind schematisch in Bild 8.1 dargestellt. Beide Werkstoffe verfügen über den gleichen Gesamtfüllgrad. Das gradierte Bauteil hatte eine maximal gefüllte äußere Zone, gefolgt von einem kontinuierlichen Übergang zu einer Reinharzzone im Inneren.



**Bild 8.1:** Vergleich eines gradierten mit einem isotropen Werkstoff



Dadurch ließ sich eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit auf der äußeren, verschleißbelasteten Zone der Materialien erzielen. Ebenso war gleichzeitig eine hohe Zähigkeit für die Anbindung an einen Kern im Inneren des Bauteils gegeben. Die Reduzierung der Schlagzähigkeit in der maximal gefüllten Verschleißzone war gegenüber einem hoch gefüllten isotropen Bauteil nur gering. Das isotrope Bauteil zeigte hingegen über der gesamten Dicke die gleichen, mittelmäßigen Verschleißfestigkeiten und Zähigkeiten. Basierend auf den Ergebnissen ist davon auszugehen, dass mit gradierten Bauteilen im Vergleich zu isotropen Bauteilen in vielen Anwendungsbereichen höhere Lebensdauern erzielt werden können.

Die Firmen Stowe Woodward AG und Joh. Clouth GmbH & Co. KG zeigten großes Interesse an diesen Ergebnissen. Inzwischen wurde gemeinsam mit der Abteilung Werkstoffwissenschaft der IVW GmbH erfolgreich ein Projekt beim BMBF im Rahmen der Ausschreibung "Gradientenwerkstoffe" beantragt. Dieses Projekt mit dem Titel "Gradierte tribologische Systeme" wurde für zunächst drei Jahre bewilligt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt hier auf Kalandrwalzenbezügen und Schaberklängen für die Papier- und Druckindustrie. Es sollen aber auch andere Bauteile wie Zahnräder und Laufrollen betrachtet werden.

Die Simulation der tribologischen und mechanischen Eigenschaften von Gradientenwerkstoffen nach der Finite-Elemente-Methode wird inzwischen von der Arbeitsgruppe von Prof. Varadi in Ungarn zusammen mit der Abteilung Werkstoffwissenschaft der IVW GmbH im Rahmen des internationalen BMBF Projektes "Verschleißmechanismen bei tribologisch eingesetzten Gradientenwerkstoffen" in den nächsten 2 Jahren untersucht.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit also das große Potenzial der Gradientenwerkstoffe für tribologische Anwendungen gezeigt werden. Auf den Grundlagen, die hier geschaffen wurden, wird jetzt auf internationaler Ebene weitergearbeitet, um eine kommerzielle Nutzung des Konzepts so bald wie möglich zu verwirklichen.

## A1 Literaturverzeichnis

- 1 Friedrich, K.: Einführung in die Verbundwerkstoffe, Skript zur Vorlesung, Universität Kaiserslautern (2002).
- 2 Iglidur Polymer Bearings Automotive 2003, Verkaufsprospekt Igus GmbH.
- 3 Schulte, K., Poeppel, A.: Polyethylene gradient materials, processing and properties. Materials Science Forum 308-311 (1999) S. 101-106.
- 4 Glacier Dana, Technisches Handbuch: Gleitlager aus Kunststoff-Compounds.
- 5 Glacier Dana; Technische Kurzinformation: Selbstschmierende und wartungsarme Gleitlager.
- 6 Rösler, J.: Faserverstärkte Thermoplaste als Zahnradwerkstoffe. Kunststoffe 91 (2001) S. 82-83.
- 7 Stehr, W.: Tribologisches Verhalten von schmierstofffreien Gleitlagerungen aus Standardthermoplasten. Tribologie und Schmierungstechnik 40 (1993) S. 211-220.
- 8 Ali, W. Y.: Frictional behaviour of composite materials. Metallwissenschaft und Technik 6 (1997) S. 324-329.
- 9 Lu, Z., Friedrich, K.: Polymere Hochtemperatur-Verbundwerkstoffe für die Anwendungen als Gleitelemente. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 28 (1997) 116-123.
- 10 Friedrich, K.: Friction and wear of polymer composites. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1986).
- 11 Uetz, H., Wiedemeyer, J.: Tribologie der Polymere. Hanser, München, 1984.
- 12 Czichos, Z.; Habig, K.-H.: Tribologie Handbuch - Reibung und Verschleiß. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1992).
- 13 Erhard, G.: Zum Reibungs- und Verschleißverhalten von Polymeren Werkstoffen. Dissertationsschrift, Universität Karlsruhe (1980).
- 14 Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.: Werkstoffkunde Kunststoffe. Hanser Verlag 2002.
- 15 Ehrenstein, G. W., Faatz, P.: Maschinenelemente aus Kunststoffen: Zahnräder und Gleitlager. Springer VDI Verlag, Düsseldorf (2001).
- 16 Weiding, R.: Metall substituieren, Zahnräder aus PEEK im Automobil. Kunststoffe 91 (2001) S. 64-65.

- 17 Tobolski, A., Rödel, J., Wirth, A.: Schwerpunktprogramm Gradientenwerkstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft DFG. TU Darmstadt (1999).
- 18 Hirai, T., Chen, L.: Recent and prospective development of functionally graded materials in Japan. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 509-514.
- 19 Kaysser, W. A., Ilschner, B.: FGM research activities in Europe. *MRS Bulletin* (1995) S. 22-26.
- 20 Watanabe, R., Kawasaki, A.: Overall view of the P/M fabrication of functionally gradient materials. In Tagungsband "The First International Symposium, FGM" Sendai, Japan (1990) S. 107-113.
- 21 Zhang, Q.-J., Zhai, P.-C., Fu, Z.-Y., Yuan, R.-Z.: Several new problems in damage mechanics of ceramic-metal functionally graded materials. In Tagungsband "ICCE/7" Denver, Col., USA (2000) S. 985-986.
- 22 Zhang, L., Shen, Q., Yuan, R.: Research and development of FGM in China. In Tagungsband "ICCE/7" Denver, Col., USA (2000) S. 983-984.
- 23 Funabashi, M., Kitano, T.: Japanischer Titel. In Tagungsband "67<sup>th</sup> JSME Spring Ann. Meeting" Yokohama, Japan (1990).
- 24 Funabashi, M.: Gradient composites of nickel coated carbon fibre filled epoxy resin moulded under centrifugal force. *Composites Part A* 28 A (1997) S. 731-737.
- 25 Funabashi, M.: Fabrication of gradient polymer composite materials by using centrifugal force. In Tagungsband "4<sup>th</sup> Japan SAMPE Symposium" Tokyo, Japan (1995) S. 813-818.
- 26 Funabashi, M.: Gradient polymer composites moulded under centrifugal force field. In Tagungsband "5<sup>th</sup> Japan SAMPE Symposium" Tokyo, Japan (1997) S. 187-192.
- 27 Choe, C. R., Park, M.: Polymer Composites with dual Gradient Structure. In Tagungsband "Macromol. Symp." (1997) S. 389-393.
- 28 Choe, C. R., Park, M., Lee, N. J.: Fabrication of functionally gradient polymer composites using a centrifugal method. In Tagungsband "Enercomp. 95, Internat. Conf. on Composite Materials and Energy" Montreal, Kanada (1995) S. 293-300.

- 29 Lee, N. J., Jang, J., Park, M., Choe, C. R.: Characterisation of functionally gradient epoxy/carbon fibre composite prepared under centrifugal force. *Journal of Materials Science* 32 (1997) S. 2013-2020.
- 30 Tsotra, P., Friedrich, K.: Influence of PANI-DBSA on the electrical and mechanical properties of epoxy/carbon fibre composites fabricated by the centrifugal method. In *Tagungsband ACUN-4, Sydney, Australien (2000)* S. 20-25.
- 31 Tsotra, P., Friedrich, K.: Electrical and mechanical properties of functional graded epoxy-resin/carbon fibre composites. *Composites Part A* 34 A (2003) S. 78-82.
- 32 Tsotra, P., Friedrich, K.: Elektrisch leitfähige Epoxidharz/Polyanilin-Blends mit Gradientenverteilung von kurzen Kohlenstofffasern. In *Tagungsband Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wien, Österreich (2003)* S. 500-504.
- 33 Bouda, V.: Functionally graded carbon black loaded polymeric materials. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 608-613.
- 34 Jennewein, C.-M., Elsner, P., Eyerer, P.: Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von elektrisch leitfähigen Kunststoffen. *VDI-Berichte* 51 (1995) S. 315-318.
- 35 Jennewein, C.-M., Elsner, P., Eyerer, P.: Orientation and concentration of electroconductive particles during the processing of polymers. In *Tagungsband "ANTEC '96" (1996)* S. 2510-2513.
- 36 Prasse T., Flandin L., Schulte K., Bauhofer W.: In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin. *Applied Physics Letters* 72 (1998) S. 1-3.
- 37 Damo, M.: Method and apparatus for manufacturing polymeric products having a differentiated conductivity. *Eu. Pat. Appl. EP 0 739 706 A2 (1996)*.
- 38 Vinarcik, E. J., *Selectively Reinforcing Composites by Magnetic Processing*, *SAMPE Journal* 34 (1998) S. 40-43.
- 39 Ganesh, V. K., Ramakrishna, S.: *Textile Composites for Biomedical Applications*. In *Tagungsband "4<sup>th</sup> International Symposium for Textile Composites (1998)" Kyoto, Japan, S. O-38-1-O-38-6*.

- 40 Ganesh, V. K., Ramakrishna, S., Leck, H. J.: Fibre reinforced composite materials based functionally gradient materials. *Adv. Comp. Lett.* 7-4 (1998) S. 111-115.
- 41 Sato, S., Nose, T., Masuda, S., Yanase, S.: Functionally graded optical polymer materials prepared using UV-curable liquid-crystals with an electric field. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 567-572.
- 42 Kusanagi, H., Masuda, S., Nose, T., Sato, S.: Graded index type liquid crystal micro lens using small amount of polymer. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 591-596.
- 43 Steegmüller, R., Nixdorf, K., Stellbrink, K., Busse, G.: Non-destructive characterisation of anisotropy in one-component composites as functionally graded materials. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 308-311.
- 44 Lipatov, Y. S., Karabanova, L. V.: Review: Gradient interpenetrating polymer networks. *Journal of Materials Science* 30 (1995) S. 2475-2484.
- 45 Danielson, M., Grenestedt, J. L.: Gradient foam core materials for sandwich structures: Preparation and characterisation. *Composites A* 29 A (1998) S. 981-988.
- 46 Rothermel, H. M.: Integralschaumstoffe und RIM-Werkstoffe. In "Kunststoff-handbuch: Polyurethane". Band 7. Oertel G. (Ed.). Wien, München, Hanser (1993) S. 355-416.
- 47 Ehbing, H., Michaeli, W.: Analysis and simulation of density structure formation in integral-skin-foams. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 107-112.
- 48 Parameswaran, V., Shukla, A.: Processing and characterization of a model functionally gradient material. *Journal of Material Science* 35 (2000) 21-29.
- 49 Parameswaran, V., Shukla, A.: Dynamic fracture of a functionally gradient material having discrete property variation. *Journal of Material Science* 33 (1998) 3303-3311.
- 50 Jang, J., Lee, C.: Fabrication and mechanical properties of glass fibre-carbon fibre polypropylene functionally gradient materials. *Journal of Materials Science* 33 (1998) S. 5445-5450.

- 51 Uhlig, C., Fliedner-Dimke, E., Goering, H., Bauer, J., Queck, H., Frenzel, H.: Fibre-reinforced laminates with a gradient in resin matrix. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 113-120.
- 52 Chen, W., Wang, Q., Zai, C., Ma, C., Zhu, Y., He, W.: Functionally graded Zn-Al-Si in-situ composites fabricated by centrifugal casting. *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) S. 823-826.
- 53 Fukui, Y.: Fundamental Investigation of Functionally Gradient Material Manufacturing System using Centrifugal Force. *JMSE Intl. Journal, Series 3*, 34 (1991) S. 144-148.
- 54 Moritz, T., Werner, G., Tomandl, G., et. al.: Characterization of thin ceramic layers with a graded pore structure. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 884-889.
- 55 Ruys, A. J., Kerdic, J. A., Sorrell, C. C.: Thixotropic casting of ceramic-metal functionally gradient materials. *Journal of Materials Science* 31 (1996) S. 4347-4355.
- 56 Steinlage, G. A., Roeder, R. K., Trumble, K. P., Bowman, K. J.: Centrifugal slip casting of components. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 75 (1996) S. 92-94.
- 57 Eryu, H., Watanabe, Y.: Three dimensional observation of Al<sub>3</sub>Ti Platelets in Al-Al<sub>3</sub>Ti FGMs fabricated by the centrifugal method. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 199-204.
- 58 Nakamura, T., Kato, Y., Watanabe, Y.: Fabrication of Hybrid Al-(Al<sub>3</sub>Ti+Al<sub>3</sub>Ni) FGMs by centrifugal method. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 205-210.
- 59 Watanabe, Y., Kato, Y., Terada, Y., Mohri, T.: Thermal conductivity of Al/Al<sub>3</sub>Ni FGMs manufactured by centrifugal method. In *Tagungsband "5th Japan SAMPE Intl. Symp."* (1997) S. 475-480.
- 60 Yamanaka, N., Fukui, Y.: Development in rolling process for flattening arc-shaped FGM manufactured by centrifugal method. In *Tagungsband "ICCE/7" Denver, Col., USA* (2000) S. 951-952.
- 61 Bernhardt, R., Meyer-Olbersleben, F., Kieback, B.: Fundamental investigation on the preparation of gradient structures by sedimentation of different powder fractions under gravity. In *Tagungsband "ICCE/4"* (1997) S. 147-148.

- 62 Bernhardt, R., Meyer-Obersleben, F., Kieback, B.: The influence of hydrodynamic effects on the adjustment of gradient patterns through gravity sedimentation of polydisperse particle systems in Newtonian and viscoelastic fluids. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 31-35.
- 63 Lugscheider, E., Bobzin, K., Beckers, M., Burckhardt, M.: Gradierte Kohlenstoffschichten für Bauteile und Komponenten. In Tagungsband "GfT Jahrestagung 2001" Göttingen, Deutschland (2001) S. 23/1-23/10.
- 64 Zhao, C., Vleugels, J., Vandeperre, L., Basu, B., Van der Biest, O.: Graded tribological materials formed by electrophoresis. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 95-100.
- 65 Hejwowski, T.: Wear resistance of functionally graded coatings. In Tagungsband GfT Jahrestagung 2001, Göttingen, Deutschland (2001) S. 25/1-25/8.
- 66 Hejwowski, T., Weronki, A.: Thermal fatigue resistance of functionally graded coatings. In Tagungsband GfT Jahrestagung 2001, Göttingen, Deutschland (2001) S. 24/1-24/8.
- 67 Levashov, E., Kudryashov, A., Kharlamov, E., Ohyanagi, M., Koizumi, M., Hosomi, S.: Formation of FGM coating by the new method of thermo active electrosparc surface strengthening (TRESS). *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 262-270.
- 68 Leuchs, M., Mühlratzer, A., Peetz, K., Segerer, H., Prectl, W.: Faserverstärkte Keramik für zylindrische Bauteile im Maschinen- und Anlagenbau. BMFT-Projekt 03 M 1063 Abschlußbericht S. 131-143.
- 69 Seifried, S., Winterer, M., Hahn, H.: Nanoscaled gradient materials by chemical vapour synthesis. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 277-282.
- 70 Miyamoto, Y.: Development of functionally graded materials by HIP. *Mat. Sci. Res. Int.* 6 (2000) S. 3-8.
- 71 Jüngling, T., Hahn, F., Scholl, R., Kieback, B.: Pulvertechnologische Herstellung von Gradientenwerkstoffen. Tagungsband *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Oberursel (1996) S. 69-72.
- 72 Richter, V., Jüngling, T., Joensson, M.: Werkstoffe und Bauteile mit gradiertem Aufbau durch Pulvertechnologie. In Tagungsband "Pulvertechnologische Wege in die Zukunft" Hagen (1995) S. 81-100.

- 73 Gesellschaft für Tribologie e.V.: Arbeitsblatt 7 Tribologie: Verschleiß, Reibung, Definitionen, Begriffe, Prüfung. Hrsg. Gesellschaft für Tribologie e.V. (GFT) Ausgabe September (2002).
- 74 Lancaster, J. K.: Dry bearings: a survey of materials and factors effecting their performance. *Tribology International* 6 (1973) S. 219-251.
- 75 Wang, Q., He, T., Xia, P., Chen, T., Huang, B.: Cure processing modelling and cure cycle simulation of epoxy-terminated poly(phenylene ether ketone) II. Chemorheological modelling. *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) S. 799-808.
- 76 Gerthsen, C.: *Physik*, Springer, Berlin (2002).
- 77 Brinkman, H. C.: The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions. *Journal of Chemical Physics* 20 (1952) S. 571.
- 78 Riseman, J., Ullman, R.: The concentration dependence of the viscosity of solutions of macromolecules. *Journal of Chemical Physics* 19 (1951) S. 578-584.
- 79 Cox, W. P., Merz, E. H.: Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science* 28 (1958) S. 619-622.
- 80 Baltá Calleja, F. J., Fakirov, S.: *Microhardness of Polymers*. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2000).
- 81 Krumova, M., Fakirov, S., Baltá Calleja, F. J., Evstatiev, M.: Structure development in PET/PA6 microfibrillar-reinforced composites as revealed by micro hardness. *Journal of Materials Science* 33 (1998) S. 2857-2868.
- 82 Privalko, V. P., Friedrich, K., et. al.: Composition dependent properties of polyethylene/kaolin composites. *Journal of Materials Science* 34 (1999) S. 497-508.
- 83 Cichocki, F. R., Trumble, J., Trumble, K. P.: Microstructure-hardness correlation in graded dual scale composites produced via infiltration processing. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 169-174.
- 84 Watanabe, Y., Yamanaka, N., Fukui, Y.: Control of composition gradient in a metal-ceramic functionally graded material manufactured by the centrifugal method. *Composites Part A* 28 A (1998) S. 595-601.
- 85 Watanabe, Y., Kawamoto, A., Matsuda, K.: Particle size distribution in functionally graded materials fabricated by the centrifugal solid-particle method. *Comp. Sci. Tech.* 62 (2002) S. 881-888.



- 86 Moon, R. J., Drewry, E. N., Bowman, K. J., Trumble, K. P.: Layer geometry within multilayer composites produced by centrifugal consolidation. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 193-198.
- 87 Kehlenbeck, R., Di Felice, R.: Bestimmung der stationären Sinkgeschwindigkeit einer sphärischen Partikel in einer Zylindrischen Kolonne. *Chemie Ingenieur Technik* 71 (1999) S. 76-81.
- 88 Lui, Q., Jiao, Y., Yang, Y., Hu, Z.: Theoretical analysis of the particle gradient distribution in centrifugal field during solidification. *Met. and Mat. Transact. B* 27 B (1996) S. 1025-1029.
- 89 Raßbach, S., Lehnert, W.: Modelling of deformation behaviour of FGM. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 977-982.
- 90 Raßbach, S., Lehnert, W.: Simulation of deformation of graded materials. *Adv. Eng. Mat.* 2 (2000) S. 442-444.
- 91 Raßbach, S., Szczepanik, S., Lehnert, W., Lehmann, G.: Untersuchungen zur Herstellung von Bauteilen mit makroskopisch gradierter Werkstoffzusammensetzung durch Umformprozesse. In *Tagungsband Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Chemnitz, Deutschland (2001) S. 223-228.
- 92 Suresh, S., Giannakopoulos, A. E., Alcalá, J.: Spherical indentation of compositionally graded materials: Theory and experiments. *Acta mater.* 45 (1997) S. 1307-1321.
- 93 Zhai, P.-C., Zhang, Q.-J., Yuan, R.-Z.: A random microstructure finite element method for effective properties of functionally graded materials. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 995-999.
- 94 Fukui, Y., Kinoshita, H.: A simulative experiment for characterizing the strength of functionally gradient materials. *JSME Int. J. Ser. 1*, 35 (1992) S. 95-101.
- 95 Markworth, A. J., Ramesh, K. S., Parks, W. P. Jr.: Review: Modelling studies applied to functionally graded materials. *Journal of Materials Science* 30 (1995) S. 2183-2193.
- 96 Zhai, P., Zhang, Q., Yuan, R.: A new theoretical model for the thermal stress analysis of FGM. In *Tagungsband "ICCE/7"* Denver, Col., USA (2000) S. 981-982.

- 97 Erdogan, F., Chiu, T.-C.: On the spallation of FGM coatings. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 917-922.
- 98 Teixeira, V., Andritschky, M., Stöver, D.: Modelling of thermal residual stresses in graded ceramic coatings. *Materials Science Forum* 308-311 (1999) S. 930-935.
- 99 Zhang, X.-H., Han, J.-C., Du, S.-Y., Wood, J. V.: Microstructure and mechanical properties of TiC-Ni functionally graded materials by simultaneous combustion synthesis and compaction. *Journal of Materials Science* 35 (2000) S. 1925-1930.
- 100 Jovicic, J., Zavaliangos, A., Ko, F.: Modelling of the ballistic behaviour of gradient design composite armours. *Composites Part A* 31 A (2000) S. 773-784.
- 101 Simon, C. J.: *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen*, Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V., online bei vke.de (2003).
- 102 Carlson, L. A., Pipes, R. B.: *Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe*, Teubner, Stuttgart (1989).
- 103 Janda, R.: *Kunststoffverbundsysteme*, VCH, Weinheim (1990).
- 104 Hauptert, F., Paasonen, J., Schwambach, D., Löhnert, K.: Optimierung von Hochleistungs-Verbundwerkstoff-Beschichtungen für Kalanderswalzen in der Papierindustrie, Teil 1. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 18 (1998) S. 850-853.
- 105 Hauptert, F., Paasonen, J., Schwambach, D., Löhnert, K.: Optimierung von Hochleistungs-Verbundwerkstoff-Beschichtungen für Kalanderswalzen in der Papierindustrie, Teil 2. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 8 (1999) S. 519-521.
- 106 Rosenbaum, U.: *Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe*, Verlag Moderne Industrie, Landsberg (1994).
- 107 Ehrenstein, G. W.: *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, expert verlag, Grafenau (1981).
- 108 Leuchs, M., Mühlratzer, A.: Faserverstärkte Keramik-ein Werkstoff für hochbelastete Gleitlager. In *Tagungsband "GfT Jahrestagung 2001"* Göttingen, Deutschland (2001) S. 13/1-13/11.
- 109 Wang, Q.-H., Xu, W., Shen, W., Xue, Q.: The effect of nanometre SiC filler on the tribological behaviour of PEEK. *Wear* 209 (1997) S. 316-321.
- 110 *Datenblatt Tremin 283*, Quarzwerke Frechen, Deutschland.

- 111 Durand, J. M., Vardavoulias, M., Jeandin, M.: Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites. *Wear* 181-183 (1995) S. 833-839.
- 112 Young, R. J., Bannister, D. J., Cervanka, A. J., Ahmad, I.: Effect of surface treatment upon the pull out behaviour of aramid fibres from epoxy resin. *Journal of Materials Science* 35 (2000) S. 1939-1947.
- 113 Böttge, H.-U.: Marktübersicht Mischer und Dissolver, Teil 1: Dispergierung. *Farbe und Lack* 7 (1996) S. 33-43.
- 114 DIN 53479: Bestimmung der Dichte (1991).
- 115 Reinicke, R.: Eigenschaftsprofil neuer Verbundwerkstoffe für tribologische Anwendungen im Automobilbereich. Dissertationsschrift, Universität Kaiserslautern, IVW Schriftenreihe Band 21 (2001).
- 116 Flöck, J.: Beitrag zur experimentellen und modellhaften Beschreibung der Gleitverschleißmechanismen kohlenstoffaserverstärkter Polyetheretherketon (PEEK) Verbunde. Dissertationsschrift, Universität Kaiserslautern, IVW Schriftenreihe Band 23 (2001).
- 117 Persönliche Mitteilungen Klein und Schotteck
- 118 ISO 179: Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit (1997).
- 119 DIN 50359-1: Prüfung metallischer Werkstoffe, Universalhärteprüfung, Teil 1, Prüfverfahren (1997).
- 120 Oliver, W. C., Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mat. Res.* 7 (1992) S. 1564-1583.
- 121 DIN-Taschenbuch 18, Kunststoffe 1, Prüfnormen über mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften, Beuth, Berlin (1980).
- 122 DIN EN ISO 6721-1-7: Kunststoffe, Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften (1996).
- 123 Klingshirn, C., Koizumi, M., Hauptert, F., Giertzsch, H., Friedrich, K.: Structure and wear of centrifuged epoxy resin-carbon fibre functionally graded materials. *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000) S. 263-266.
- 124 <http://www.meynadier.ch/german/lexikon/kvert.htm>
- 125 Theriault, R. P., Wolfrum, J., Ehrenstein, G. W.: Härungsverlauf von Harzsystemen. *Kunststoffe* 89 (1999) S. 112-116.

- 126 N. N.: Faserverbundwerkstoffe Handbuch, R&G Flüssigkunststoffe GmbH, Waldenbuch (2000).
- 127 Krumova, M., Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Microhardness studies on functionally graded polymer composites. *Comp. Sci. Tech.* 61 (2001) S. 557-563.
- 128 Baltá Calleja, F. J.: Microhardness studies of polymers and their transitions. *Trends Polym. Sci.* 1 (1994) S. 419-425.
- 129 Persönliche Mitteilung Prof. Fakirov (2001).
- 130 Osaka Gas: Produktprospekt Donacabo Kohlenstofffasern. Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, Deutschland.
- 131 Choe, C., Klingshirn, C., Friedrich, K.: Functionally graded polymer composites: Simulation of fibre distribution. *Macromolecular Research* 10,4 (2002) S. 236-239.

**A2 Veröffentlichungen die aus dieser Arbeit hervorgegangen sind**

- 1 Klingshirn, C., Koizumi, M., Friedrich, K., et. al.: Herstellung von polymeren Verbundwerkstoffen mit einem kontrollierten Verschleißgradienten durch Zentrifugation. In Tagungsband "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde" Hamburg, Deutschland (1999) S. 53-59.
- 2 Koizumi, M., Klingshirn, C., Hauptert, F., Tanimoto, T., Friedrich, K.: Preparation of functionally graded materials by centrifugation. In Tagungsband "6th Japan Int. SAMPE Symp." Tokyo (1999) 29-32.
- 3 Klingshirn, C., Koizumi, M., Hauptert, F., Giertzsch, H., Friedrich, K.: Structure and wear of centrifuged epoxy resin/carbon fibre functionally graded materials. Journal of Materials Science Letters 19 (2000) S. 263-266.
- 4 Klingshirn, C., Wiedmer, S., Oster, F., Hauptert, F., Friedrich, K.: Material properties of epoxy resin based functionally graded materials. In Tagungsband "ICCE/7" Denver, Col., USA (2000) S. 467-468.
- 5 Klingshirn, C., Krumova, M., Oster, F., Hauptert, F., Friedrich, K.: Ultramicrohardness measurements on functionally graded materials for special tribological applications. In Tagungsband "Materials Week 2000" München, Deutschland, online bei [www.materialsworld.org](http://www.materialsworld.org).
- 6 Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Neue Polymer-Verbundwerkstoffe mit einem Gradienten in den mechanischen Eigenschaften. In Tagungsband "IVW Kolloquium 2000" Kaiserslautern, Deutschland (2000) S. 109-118.
- 7 Friedrich, K., Reinicke, R., Hauptert, F., Flöck, J., Klingshirn, C.: Traditionelle und neue Konzepte zum Aufbau polymerer Verbundwerkstoffe für tribologische Anwendungen. IVW Schriftenreihe Bd. 9, IVW-Verlag, Kaiserslautern (2000).
- 8 Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Gradientenwerkstoffe zur Anwendung in Gleitlagern und Walzenbezügen. In Tagungsband "GfT Jahrestagung 2001" Göttingen, Deutschland (2001) S. 18/1-18/9.
- 9 Krumova, M., Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Microhardness studies on functionally graded polymer composites. Comp. Sci. Tech. 61 (2001) S.557-563.

- 10 Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Simulation des Zentrifugationsprozesses als Herstellungsmethode für polymere Gradientenwerkstoffe. Im Tagungsband "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde" Chemnitz (2001) S. 82-86.
- 11 Choe, C., Klingshirn, C., Friedrich, K.: Functionally graded polymer composites: Simulation of fibre distribution. *Macromolecular Research* 10,4 (2002) S. 236-239.
- 12 Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Aramid reinforced functionally graded materials for tribological applications. In Tagungsband "ACUN-4" Sydney, Australien (2002) S. 425-430.
- 13 Klingshirn, C., Hauptert, F., Friedrich, K.: Aramid particle reinforced functionally graded materials for tribological applications. Eingereicht bei *Composites A* Dezember (2003).

### **A3 Aus dieser Arbeit hervorgegangene Diplomarbeiten**

- 1 Wiedmer, S.: Untersuchung der Materialeigenschaften von Gradientenwerkstoffen. IVW Bericht 00-002 (2000)
- 2 Pickering, S.: Einfluss von Werkstoffzusammensetzung und Herstellungsparametern auf das tribologische Verhalten polymerer Gradientenwerkstoffe. IVW Bericht 00-020 (2000)

## Lebenslauf

Name: Christoph Linus Klingshirn

Adresse: Binger Strasse 11  
53859 Niederkassel

### Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 05.10.1971

Geburtsort: Erlangen

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung: 1978 - 1982 Grundschule Etzenrot  
1982 - 1988 Heinrich von Kleist Schule Eschborn  
1988 - 1991 Burggymnasium Kaiserslautern, Abschluss Abitur

Studium: 10.1991 - 09.1992 Universität Kaiserslautern, Studiengang Informatik  
10.1992 - 02.1998 Universität Kaiserslautern, Studiengang Chemie, Abschluss Diplom

Berufsweg 07.1998 - 08.2003 IVW GmbH Kaiserslautern, Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
seit 02.2004 Igus GmbH Köln  
Entwicklungsingenieur

Praktika 06.1991 - 08.1991 SAG AG, Walldorf  
04.1996 - 08.1996 University of Edinburgh, UK